

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ
PRÁCE**

2021

**VOJTĚCH
TOMAŠÍK**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Tomašik** Jméno: **Vojtěch** Osobní číslo: **483988**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Možnosti konverze elektřiny do paliv

Název bakalářské práce anglicky:

Possibilities of Power-to-Fuels Conversion Technologies

Pokyny pro vypracování:

Rostoucí neřízená výroba elektřiny v obnovitelných zdrojích vyžaduje zapojení více skladování do možností přenosové soustavy. Power-to-fuels je udáváno jako technologie budoucnosti pro velké výkony a dlouhodobé skladování. Součástí práce bude:

- Rešeršní část zabývající v první části technologiemi, aktuálním stavem jejich vývoje a perspektivami budoucího vývoje. Druhá část bude obsahovat přehled trhu s jednotlivými technologiemi, komerčními produkty a přehledem realizovaných a plánovaných projektů.
- V rámci výpočetní části budou sestaveny zjednodušené bilanční návrhy jednotek pro konverzi na vodík a jedno další vybrané palivo, pro instalovaný výkon cca 10 MWe. Na základě literatury i vlastních výpočtů a návrhů budou vytvořena zjednodušená procesní schémata. K nim budou určeny parametry látek v jednotlivých uzlech, toky energií a konverzní účinnosti pro dané technologie.
- V závěru práce bude provedeno srovnání mezi jednotlivými technologiemi, např. z hlediska účinnosti, komplexnosti, stavu vývoje či ceny.

Seznam doporučené literatury:

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Václav Novotný, ústav energetiky FS

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

Datum zadání bakalářské práce: **22.04.2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **04.06.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2022**

Ing. Václav Novotný
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
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

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Možnosti konverze elektřiny do paliv“ vypracoval samostatně s použitím literatury a zdrojů uvedených v seznamu citované literatury.

V Praze, dne 2. 6. 2021

.....

Vojtěch Tomašík

Anotační list

Jméno autora:	Vojtěch Tomašík
Název BP:	Možnosti konverze elektřiny do paliv
Anglický název:	Possibilities of Power-to-Fuels Conversion Technologies
Akademický rok:	2020/2021
Ústav:	Ústav energetiky
Vedoucí BP:	Ing. Václav Novotný
Bibliografické údaje:	Počet stran: 62
	Počet obrázků: 6
	Počet tabulek: 19
	Počet příloh: 0
Klíčová slova:	Ukládání energie, elektrolýza, vodík, paliva, obnovitelné zdroje energie
Keywords:	Energy storage, electrolysis, hydrogen, fuels, renewable energy sources
Anotace:	Práce se zabývá možnostmi ukládání elektrické energie konverzí do paliv. Elektrická energie z obnovitelných zdrojů je využita k výrobě paliva, které lze následně uložit do doby, než bude opět zapotřebí.
Abstract:	This work deals with possibilities of preserving electrical energy in the fuels. Electrical energy from renewable sources is directly used to produce fuels, which can be stored until energy is needed.

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Václavu Novotnému za cenné připomínky a rady při vypracování této bakalářské práce.

Obsah

1	Úvod.....	4
2	Akumulace elektrické energie.....	6
3	Power-to-fuels.....	11
3.1	Vodík.....	11
3.1.1	Vlastnosti.....	11
3.1.2	Výroba.....	12
3.1.3	Možnosti skladování.....	20
3.1.4	Využití.....	22
3.2	Methan.....	23
3.2.1	Methanace.....	24
3.3	Methanol.....	25
3.3.1	Produkce methanolu.....	26
3.4	Syntézní plyn.....	26
3.4.1	Power-to-syngas.....	27
3.5	Amoniak.....	28
3.5.1	Výroba.....	28
3.6	Dimethylether.....	29
3.6.1	Syntéza DME.....	29
3.7	Kyselina mravenčí.....	29
3.7.1	Hydrogenace CO ₂	30
3.8	Porovnání paliv.....	30
4	Současnost.....	33
5	Návrh systémů power-to-fuels.....	36
5.1	Power-to-hydrogen.....	36
5.1.1	PEM článek.....	36
5.1.2	Stack.....	42
5.1.3	Celkový návrh.....	43
5.2	Power-to-ammonia.....	45
5.2.1	Syntéza amoniaku.....	45
5.2.2	Celkový návrh.....	51
5.3	Porovnání návrhů.....	52

6	Závěr	55
7	Zdroje.....	57

Seznam symbolů

A_p	Aktivní plocha
c_p	Měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku
E	Energie
e^-	Elektron
F	Faradayova konstanta ($F = 96\,485\text{ C/mol}$)
G	Gibbsova volná energie
g	Gravitační zrychlení
H	Entalpie
h	Měrná entalpie
I	Proud
j	Proudová hustota
LHV	Výhřevnost
M	Molární hmotnost
m	Hmotnost
\dot{m}	Hmotnostní tok
N	Molární tok
n	Počet
P	Výkon
p	Tlak
Q	Teplo
R	Univerzální plynová konstanta ($R = 8,314\text{ J/mol}\cdot\text{K}$)
S	Entropie
s	Měrná entropie
T	Teplota
t_{mem}	Tloušťka membrány
u	Měrná vnitřní energie
V	Napětí
V_{rev}	Reverzibilní napětí
V_{th}	Termoneutrální napětí
\dot{V}	Objemový tok
W	Práce
w	Měrná práce
z	Počet elektronů
α	Koeficient přenosu náboje
Δ	Změna
η	Účinnost
ρ	Hustota
σ_{mem}	Konduktivita membrány
τ	Čas

Chemické látky

CH ₄	Methan
CH ₃ OCH ₃	Dimethylether
CH ₃ OH	Methanol
CO	Oxid uhelnatý
CO ₂	Oxid uhličitý
H ₂	Vodík
H ⁺	Vodíkový kation (proton)
HCOOH	Kyselina mravenčí
H ₂ O	Voda
KOH	Hydroxid draselný
NaOH	Hydroxid sodný
N ₂	Dusík
NH ₃	Amoniak
O ₂	Kyslík
O ²⁻	Oxidový anion
OH ⁻	Hydroxidový anion

Indexy

<i>0</i>	Standardní podmínky
<i>A</i>	Anoda
<i>celk</i>	Celkový
<i>EC</i>	Elektrolytický článek
<i>en</i>	Energetický
<i>f</i>	Slučovací
<i>H₂</i>	Vodík
<i>H₂O</i>	Voda
<i>HB</i>	Haber-Boschova syntéza
<i>inst</i>	Instalovaný
<i>K</i>	Katoda
<i>m</i>	Molární
<i>mem</i>	Membrána
<i>N₂</i>	Dusík
<i>NH₃</i>	Amoniak
<i>O₂</i>	Kyslík
<i>PEM</i>	Elektrolyzér
<i>prod</i>	Produkty
<i>r</i>	Reakční
<i>teor</i>	Teoretický
<i>used</i>	Využito

Časté zkratky

AEL	Alkalická elektrolýza
DME	Dimethylether
PEM	Polymerní elektrolytická membrána/Protonovýmienná membrána
SOEC	Elektrolytický článek s pevnými oxidy
SOFC	Palivový článek s pevnými oxidy

1 Úvod

V dnešní době, kdy stále roste spotřeba elektřiny a zároveň přibývají omezení týkající se snížení emisí uhlíku, je upínáno čím dál více lidské pozornosti k nalezení náhrady za fosilní paliva. Touto náhradou by měly být obnovitelné zdroje energie, které ovšem stále nabízejí výzvy, které musí být překonány. Evropská unie si za cíl do roku 2030 klade snížit emise skleníkových plynů alespoň o 40 %, do roku 2050 by pak chtěla být klimaticky neutrální. Poptávka po elektřině na druhou stranu stále roste, dle zprávy International Energy Agency (IEA) měla před krizí spojenou s pandemií koronaviru mezi lety 2019 a 2030 stoupnout o 12 %, tento růst bude pravděpodobně nižší v návaznosti na schopnost systému vzpamatovat se z krize (různé scénáře vývoje předpokládají růst za stejnou dobu 4-9 %). Až 80 % předpokládaného růstu je přikládáno obnovitelným zdrojům, primárně solární fotovoltaice. Podíl energie vyráběné z uhlí v globálním mixu by ze současných 37 % mohl do roku 2030 klesnout na nějakých 15 % (podle méně optimistického scénáře předpokládajícího výraznější vliv krize na vývoj 28 %). [1]–[3]

Z výše uvedených důvodů je tedy zřejmý tlak na stále vyšší zapojení obnovitelných zdrojů do celkového mixu. Momentálně nejrozšířenější oblastí výroby udržitelné energie je hydroenergetika. Její potenciál je ale ve spoustě zemí již značně vyčerpán. Dalšími odvětvími jsou větrná a solární energetika, obě jmenované spojuje stejná komplikace, kterou je nestabilní výroba elektřiny. V obou případech vyráběná elektřina odpovídá neovlivnitelným povětrnostním podmínkám a samotná výroba lze tedy ovlivnit jen velmi málo. Zapojení těchto elektráren znamená obtíž při zajišťování konstantní dodávky elektřiny a balancování výchylek v nestabilní výrobě. Přesto, že má tedy výroba de facto minimální vliv na životní prostředí, musí být jejich výroba zálohována jinými zdroji, aby došlo k uspokojení poptávky. Jako ideální řešení se nabízí akumulovat nadbytečnou vyrobenou elektrickou energii v době, kdy je výroba vyšší než spotřeba, na dobu, kdy výroba spotřebu nenaplní. V praxi by to znamenalo možnost zapojení většího množství zdrojů obnovitelné energie a vyvarování se ztrát generovaných přebytků. Ovšem jak na to? [4], [5]

Větší zapojení výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů vyžaduje velké úložiště pro velké výkony a dlouhodobé skladování. K vyrovnání náporu na elektrickou síť se poměrně běžně využívá přečerpávacích vodních elektráren, které v době přebytku elektrické energie přečerpávají vodu do horní nádrže a tím akumulují potenciální energii, když se pak situace obrátí a nastane špička, elektrárna začne vyrábět elektřinu. Jedná se o hlavní a nejvíce využívaný způsob vyrovnávání výroby elektrické energie a poptávky po ní.

V této práci se budu zabývat ukládáním elektrické energie konverzí do paliv, power-to-fuels, při kterém je elektrická energie elektrolýzou vody a dalšími chemickými reakcemi přeměňována na látky, primárně na vodík, který je schopen projít exotermickou reakcí a uvolnit tak množství skladované energie. Tato metoda ukládání energie by mohla být vhodná právě pro potřebnou kombinaci s obnovitelnými zdroji. Paliva jako taková nabízí možnost dlouhodobého skladování, transportu, popřípadě i dalšího využití v průmyslu. Přebytečná

elektrická energie z obnovitelných zdrojů je využita k výrobě paliva, v případě potřeby pak z paliva lze získat opět elektrickou energii.

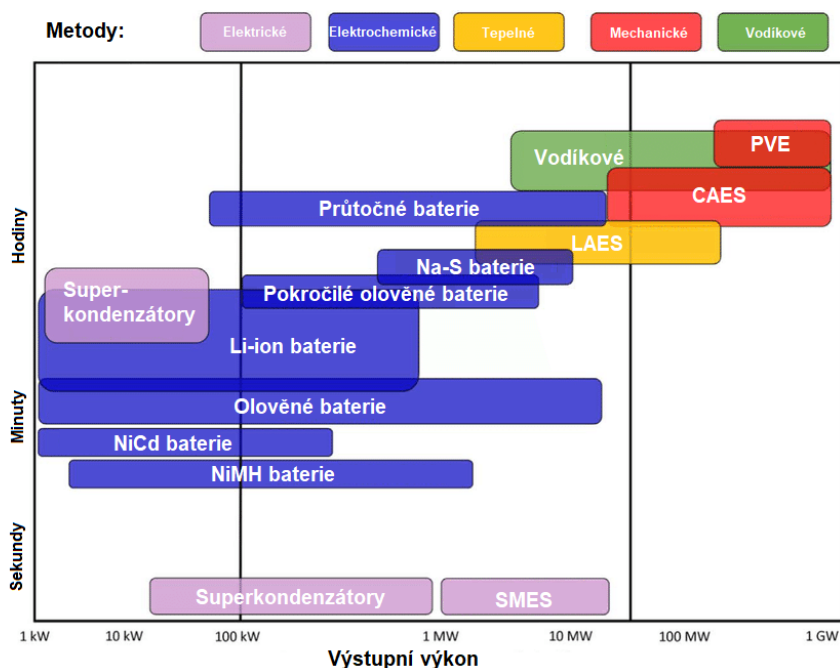
Práce půjde od rešerše možných způsobů akumulace elektrické energie právě k technologii power-to-fuels, u které se zaměřím na podstatu technologie, paliva, ve kterých je možné energii skladovat či dále využít, a výzvy, se kterými se technologie bude muset do budoucna vyrovnat. Podívám se na současnou situaci s největšími již existujícími i plánovanými projekty, které využívají konverze elektřiny do paliv. Dále v práci vytvořím dva zjednodušené bilanční návrhy jednotek na výrobu paliv. Prvním z nich bude jednotka produkující přímo vodík, druhou pak jednotka produkující další palivo, vybrané z rešerše. Za cíl práce si kladu zmapovat technologii, aktuální stav a perspektivu využití do budoucna.

2 Akumulace elektrické energie

Budoucnost produkce elektrické energie dnes více než kdy dřív směřuje k udržitelným zdrojům. Na rozdíl od dosud hojně využívaných tepelných elektráren, u kterých je produkce elektřiny nezávislá na tom, zda fouká vítr či svítí slunce, u elektráren, jejichž provoz je na těchto faktorech přímo závislý, nelze předpokládat, že elektrárny samy o sobě dokážou udržet stabilní dodávku elektřiny pokrývající poptávku, jejich koeficient využití instalovaného výkonu (poměr MWh vyrobených za rok k množství, které by bylo vyrobeno při nepřetržitém provozu) je obvykle nižší. Toto je důvod, proč je k větrným a solárním elektrárnám třeba buď záložního zdroje, který by se v době, kdy produkce nestačí, přidal, nebo nějaká forma akumulace energie, která v době nadbytečné produkce ukládá a v době nedostatečné produkce energii dodává. [6]

Fluktuace při využití obnovitelné energie v současném měřítku je z ekonomického hlediska často výhodnější vyrovnávat jinými metodami než akumulací energie, tedy jejím ukládáním a následnou opětovnou extrakcí (nabíjením a vybíjením). Ovšem s rostoucím podílem v celkovém mixu dává stále větší smysl. Možnost balancování sítě, kterou nabízí akumulace, nabízí i kombinace konvenčních elektráren s udržitelnými zdroji, jelikož konvenční elektrárny jsou výrazně flexibilnější. [7]

Elektrickou energii lze přeměnit do různých podob, ať jde o potenciální energii využívanou například v přečerpávacích vodních elektrárnách, elektrochemickou energii v bateriích, chemickou energii v palivových článcích, energii ve stlačeném vzduchu, magnetické pole v induktoru nebo elektrické pole v kondenzátoru. Obrázek 1 zobrazuje přehled využívaných metod k ukládání energie z hlediska výkonu a časového horizontu skladování. [6], [8]



Obrázek 1: Porovnání technologií ukládání energie z hlediska výkonu a času [8]

Přečerpávací vodní elektrárna (PVE)

Přečerpávací elektrárny jsou nejoblíbenější metoda ukládání energie a zároveň jde o nejběžněji používanou technologii pro vysoké výkony. PVE se skládá ze dvou nádrží v rozdílných výškách (spád obvykle alespoň 100 m). Nádrže jsou většinou uměle vytvořeny, horní nemá přirozený přítok. Principem ukládání energie je přečerpávání vody z níže položené nádrže do nádrže horní za využití elektrické energie ze sítě. Obráceně, když je potřeba dodávat elektřinu do sítě, voda je skrze turbíny přepouštěna do spodní nádrže, při čemž dochází ke generaci elektřiny. Potenciální energie odpovídá objemu vody v horní nádrži a výškovému rozdílu hladin podle rovnice (2.1). [6], [7]

$$E_p = \rho \cdot g \cdot H \cdot V \cdot \eta \quad (2.1)$$

Kde E_p je potenciální energie vody v horní nádrži, ρ je hustota vody, g je gravitační zrychlení, H je výškový rozdíl hladin, V je objem vody v horní nádrži a η je pak celková účinnost elektrárny.

Skladování vody v nádrži umožňuje i dlouhodobější akumulaci energie, jelikož ztráty, ke kterým dochází samovolně odpařováním, jsou zanedbatelné. Metody využívané pro chod PVE jsou většinou již dobře prozkoumané a poměrně spolehlivé. V elektrárně se nachází výkonné vodní turbíny, většinou Francisovy a Peltonovy, a elektrické generátory umožňující systému regulovat velká množství energie s rychlým nástupem (příkladem je elektrárna od First Hydro Company schopná z 0 na 1320 MW přejít za 12 s). Účinnost PVE se pohybuje v rozmezí 65-75 %. Životnost systému může při pravidelné údržbě vyšplhat i ke 100 letům. Nevýhodou přečerpávacích elektráren je bezpochyby zásah do životního prostředí budováním takové stavby. Přestože je potenciál v některých evropských zemích již poměrně vyčerpán, stále jsou země, Švédsko například, kde lze elektrárny stavět. Odhadovaný světový potenciál akumulace v PVE ve světě je zhruba 9000 GWh. [6], [7], [9]

Stlačený vzduch (CAES)

Energie je skladována stlačením vzduchu a jeho uložením do podzemních prostor, například solných jeskyní, nebo do nádrží nad zemním povrchem. Teplota skladovaného vzduchu odpovídá okolí, tlak je běžně v rozmezí 40-70 bar. V době nedostatku energie v síti je stlačený vzduch z úložiště čerpán a ohříván, dochází k expanzi v sérii turbín, které konvertují většinu uvolněné energie na rotační kinetickou energii, ta je pak přeměna na elektrickou energii v generátoru. Teplo, odebírané na turbínách, je využito k ohřívání vzduchu v rekuperátoru. Tím, že je u běžných diabatických CAES systémů třeba dodávat teplo, musí být se systémem spojen další zdroj, obvykle bývá teplo produkováno hořením zemního plynu. Je zřejmé, že, jelikož je kromě energie ke stlačení u popsaného principu třeba dodávat ještě energii tepelnou, bude i energetická účinnost, dle rovnice (2.2), takového systému nižší.[6], [7], [10]

$$\eta = \frac{E_{out,el}}{E_{in,el} + E_{in,th}} \quad (2.2)$$

Kde η je účinnost, $E_{out,el}$ je získaná výstupní elektrická energie, $E_{in,el}$ je elektrická energie potřebná ke kompresi a $E_{in,th}$ je tepelná energie spotřebovaná při expanzi.

Existují však také adiabatické systémy, kterým další energii není třeba dodávat, a fungují tedy čistě jako úložiště energie. V těchto adiabatických CAES systémech je vzduch stlačen, čímž dojde k jeho ohřátí. Vzduch je pak skladován již ohřátý. [7], [10]

Energetická účinnost CAES může dosahovat 55-75 %. Průměrně je udávána životnost 40 let. Energetické ztráty, ke kterým dochází v úložišti, jsou stejně jako u přečerpávacích elektráren nízké, i CAES systémy jsou tedy vhodné i pro dlouhodobější skladování. [6], [7]

Setrvačnickové baterie

Energie předaná setrvačnicku je přeměněna na kinetickou energii rotujícího disku na hřídeli spojené s elektrickým strojem. Pokud stroj zrychluje, předává energii setrvačnicku, při zpomalení naopak setrvačnick dodává energii stroji. Kapacita setrvačnicku je závislá na minimální a maximální možné rychlosti otáčení. Rotační prvky jsou uloženy na magnetických ložiskách z důvodu minimalizace tření. Dle rychlosti otáčení se dělí na nízkorychlostní, které pracují v řádu tisíců otáček za minutu, a vysokorychlostní, jejichž rychlosti otáčení dosahují desítek tisíců otáček za minutu. Výhodou je vysoká účinnost (až 90 %), vysoká životnost (až 10 000 000 cyklů), na druhou stranu jsou vhodné pouze pro krátkodobé využití (v řádu minut), protože se uložená energie velmi rychle vybíjí. [6], [10]

Elektrochemické akumulátory

Nabíjení akumulátoru funguje na principu přeměny elektrické energie do potenciální chemické energie, princip vybíjení je uvolnění této potenciální energie ve formě elektřiny. Tyto přeměny jsou založeny na oxidačně redukčních reakcích. Při redukční reakci složka přijímá elektrony, při oxidační reakci elektrony uvolňuje. Produktem redoxních reakcí je elektrochemicky aktivní látka a tedy ionty. [6]

Článek umožňuje průběh redoxních reakcí a proudění elektronů a iontů mezi místy, kde k těmto reakcím dochází. K tomuto proudění dochází tak dlouho, dokud je rozdíl v energiích, tedy i napětí, mezi elektrochemicky aktivními látkami, na kterých probíhají reakce. Proudění je umožněno dvěma okruhy, vnitřním a vnějším. Vnitřní je baterie sama. Vnější okruh je připojen k baterii a umožňuje proudění vzniklých elektronů. Částmi, ze kterých se článek skládá, jsou elektrody, anoda, na které dochází k oxidaci, a katoda, na které dochází k redukci. Kromě elektrod v článku musí být již zmiňované elektrochemicky aktivní látky, tedy látky, které

v okolí elektrod podléhají redoxním reakcím, a kapalný nebo pevný elektrolyt, v němž dochází k výměně iontů mezi anodou a katodou. Kapacita akumulátoru se udává v ampérhodinách. [6]

Olověný akumulátor je nejlépe zvládnutý druh akumulátoru. Článek má olověné elektrody, které jsou ponořeny do elektrolytu kyseliny sírové. Životnost takového akumulátoru je poměrně krátká, obvykle 3 roky, jsou však v porovnání s jinými provedeními velmi levné. Velmi často používaný druh akumulátoru je lithium-ionotvý, uvádí se, že jde až o 85 % ze všech světově používaných akumulátorů. Principiálně jde u lithium-iontových akumulátorů o přenos o přenos iontů lithia z pozitivně nabitě elektrody na zápornou při nabíjení, při vybíjení pak naopak. Elektrody takového akumulátoru jsou obvykle z oxidů lithia a z uhlíku, elektrolyt se skládá ze solí lithia rozpuštěných v organických uhličitanech. Kvůli velké poptávce po lithiu, zapříčiněné množstvím přenosných zařízení, hybridních a elektrických automobilů apod., lze předpokládat, že úložiště o velké kapacitě bude poměrně drahá záležitost. Na druhou stranu cena jednoho cyklu je velmi levná v porovnání s jinými elektrochemickými akumulátory. [10]

Průtočné akumulátory

Tento typ akumulátorů také funguje na principu elektrochemických reakcí. Ionty jsou uloženy v kapalných elektrolytech. Jsou 2 typy těchto baterií, redoxní a hybridní. V redoxních jsou dvě kapaliny skladovány v oddělených nádobách a, pokud je baterie v provozu, jsou čerpány suchým elektrochemickým článkem, který přeměňuje chemickou energii na elektrickou (např. vanadový akumulátor). V hybridních se externě skladuje pouze jedna kapalina, druhá je vždy v článku. Příkladem hybridního akumulátoru je Zn-Br baterie. Výhodou je velká energetická hustota a velký rozsah provozních teplot. Energetická účinnost průtočných akumulátorů je poměrně vysoká (70-80 %). [10]

Supravodivé magnetické systémy

Systém se skládá z kryogenicky ochlazené cívky ze supravodivého materiálu a chlazení. Energie je uložena v magnetickém poli vytvořeném stejnosměrným proudem v cívce. Tato energie je skladována, dokud funguje chlazení. Tento systém je rovněž velmi účinný (zhruba 90 %) a hodí se k systémům vyžadujícím nepřetržitý provoz a velké množství vybíjecích cyklů. Kvůli požadavku na nepřetržitý provoz je tato metoda nevhodná k použití u fotovoltaických solárních elektráren a větrných elektráren. [6], [10]

Superkondenzátory (SES)

Využívají polarizované vrstvy kapaliny mezi elektrolytem a elektrodou ke zvýšení kapacity. Umožňují daleko větší energetické hustoty, napětí je závislé na uložené energii, stejně tak jako dielektrická absorpce. Účinnost dosahuje až 95 %. Při konverzi v systému větrné elektrárny lze

superkondenzátory využít na potlačení rychlých fluktuací, ale jen na krátkém časovém horizontu. Proto jsou spíše možností, jak podpořit např. větrnou turbínu, a je běžné jejich využití v kombinaci s bateriemi. [10]

Termální ukládání energie (TES)

Jde o jeden z nejběžněji používaných způsobů ukládání energie. Systém ukládá elektřinu nebo jiné odpadní teplo jako termální energii. Existují 3 metody, citelné ukládání tepla, latentní ukládání tepla a termochemické ukládání tepla. Většinou se dělí na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Nízkoteplotní TES systémy pracují v teplotním rozsahu pod 200 °C. Tyto jsou již poměrně prozkoumány a vyvinuty. Běžně se s nimi lze setkat ve vytápění budov nebo v systému pro solární ohřev vody. Vysokoteplotní systémy se pak využijí spíše v kombinaci s technologiemi obnovitelné energie nebo při využívání odpadního tepla. [11]

Při citelném tepelném ukládání materiál úložiště neprochází žádnou fázovou změnou v teplotním rozsahu potřebném při akumulaci. Nejběžněji využívanými materiály jsou horká voda, beton, keramika a roztavené soli. Jde o levnou metodu, která je navíc šetrná k životnímu prostředí. Účinnost se pohybuje v rozmezí 50-90 %. Nevýhodou je nízká hustota akumulace. [10]

Latentní ukládání spočívá v akumulaci latentního tepla, které se uvolňuje při fázové změně média. Používaná média jsou tzv. phase change materials (PCM), mezi které patří například parafin a mastné kyseliny. Při ukládání tedy dochází k fázové změně (obvykle z kapalné fáze do pevné). Účinnost může u latentní akumulace být přibližně 75-90 %. [10], [11]

Termochemická akumulace využívá reverzibilní chemické reakce, při které je teplo ukládáno při endotermické reakci, nebo uvolňováno při exotermické reakci. Během nabíjení je látka rozštěpena na produkty, které jsou pak odděleně skladovány, při vybíjení jsou tyto produkty smíchány a reagují za vzniku původního reaktantu za uvolnění energie. Tato metoda je stále ve výzkumu, příkladem využívaných materiálů jsou kovové hydridy. Energetická hustota je 5-10x větší než u předchozích dvou metod. Teoreticky může být účinnost až 100 %, protože uvolněné reakční teplo při zpětné reakci by mělo odpovídat teplu, které bylo na začátku dodáno. [11]

Typickým případem termálního skladování elektrické energie jsou Carnotovy baterie, kde vstupující elektrická energie při nabíjení vytvoří teplotní rozdíl mezi nízkoteplotní a vysokoteplotní nádrží. Při vybíjení je pak umožněn tepelný tok po tepelném gradientu, čímž dochází k pohonu tepelného motoru. [12]

3 Power-to-fuels

Elektrochemické skladování energie, jak ho známe u akumulátorů, není jediným možným způsobem, jak ukládat elektrickou energii v chemické podobě. U elektrochemických akumulátorů, jak bylo zmíněno, dochází k nabíjení a vybíjení, při kterém odchází k vratným chemickým změnám aktivní látky. Tato látka zůstává uvnitř akumulátoru a opakovaně prochází nabíjecím a vybíjecím cyklem podle potřeby. Samozřejmě je však také možné látku, která má projít přeměnou, průběžně dodávat a po přeměně ji odebrat. K tomu dochází například při konverzi elektrické energie do paliv, power-to-fuels.

Jedná se o proces, kdy se elektrická energie využívá k elektrolytickému dělení molekul vody na vodík a kyslík. Vodík je univerzální, čistý a bezpečný nosič energie, který lze využít jako palivo nebo jako surovinu v průmyslu. Může být uložen a transportován jako kapalina nebo jako plyn a lze ho spálit nebo použít jako palivový článek k výrobě tepla a elektřiny. Vodík lze také dále přeměnit na další látky, jako na metan, případně přímo vtláčet do existující sítě zemního plynu. V této kapitole se zaměřuji na technologie konverze energie do paliv, tedy přímo na vodík a jeho výrobu elektrolýzou vody a pro srovnání jeho následné cesty k jednotlivým dalším palivům, ať už se jedná o metan, methanol, syntetický plyn, či amoniak. Za cíl si kladu tato paliva porovnat, jak z hlediska komplikovanosti, tak i z pohledu jejich vlastností a využitelnosti. [13]

3.1 Vodík

Z úvodu kapitoly vyplývá, že tento prvek hraje velmi důležitou roli v technologiích konverze energie do paliv, jelikož jde o produkt vznikající při elektrolýze během konverze elektrické energie do paliv, a tedy o surovinu, která je dále využívána k syntéze těchto paliv. Samotný vodík bývá také považován za základní palivo vyráběné při těchto procesech. Tato kapitola shrnuje jeho základní fyzikálně-chemické vlastnosti, zmiňuje další využívané metody výroby tohoto prvku a nastiňuje jeho význam v průmyslu.

3.1.1 Vlastnosti

Vodík je nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru, zároveň tvoří asi 15 % z atomů zastoupených v zemské kůře. Jde o nejjednodušší prvek, jeho nejběžnější podobou je izotop ^1_1H (někdy nazývaný protium) složený pouze z jednoho protonu a jednoho elektronu. Atomy vodíku snadno tvoří molekuly H_2 . Tyto molekuly jsou za normálních podmínek bezbarvé, bez chuti a zápachu a jsou zhruba čtrnáctkrát lehčí než vzduch. Teplota tání vodíku je $-259\text{ }^\circ\text{C}$ a teplota varu je $-253\text{ }^\circ\text{C}$. Hustota vodíku je $0,09\text{ kg/m}^3$. V pevném stavu má nejlepší elektrickou vodivost ze všech pevných látek. Plynný vodík má jednu z nejvyšších tepelných kapacit ($14,4\text{ kJ/kg K}$). Atomové číslo vodíku je 1 a atomová hmotnost je 1,00797. V přírodě se vyskytuje ve vodě a ve všech organických sloučeninách. Existují 3 izotopy, jedním je právě protium, to pokrývá až 99,98 %

přírodního výskytu, dále existuje deuterium ${}^2_1\text{H}$, které obsahuje navíc jeden neutron, v přírodě pokrývá zhruba 0,02 % výskytu. Třetím izotopem je nestabilní tritium ${}^3_1\text{H}$, které se přírodně vyskytuje jen ve stopovém množství, lze ho vytvořit uměle při jaderných reakcích. [13]–[15]

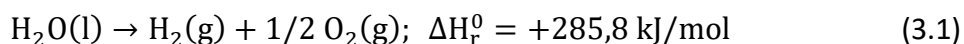
Pokud není nějakým způsobem aktivovaná, je molekula vodíku za normálních podmínek relativně stálá. Na druhou stranu atom vodíku je chemicky velmi reaktivní, což je příčinou toho, že se v přírodě nevyskytuje. K disociaci molekuly na atomy je třeba velmi vysoké teploty (např. při 5000 K je stále cca 5 % vodíku nedisociovaných). Běžně je vodík nejčastěji vázán k atomům kyslíku a uhlíku. Abychom tedy získali vodík z přírodních zdrojů, je třeba vynaložit množství energie. Proto můžeme vodík považovat za nositele energie se schopností ukládat a předávat energii získanou z primárního zdroje energie. Vodík je silné redukční činidlo, a to i za pokojové teploty, takže reaguje s oxidy i chloridy řady kovů (stříbro, měď, železo) za vzniku čistých kovů. Reaguje se spoustou kovů i nekovů za vzniku hydridů. Dochází k prudké reakci mezi vodíkem a oxidačními činidly (oxid dusičitý, halogeny, nenasycené uhlovodíky) za vývoje velkého množství tepla. Při reakci vodíku s kyslíkem při hoření nebo elektrochemické přeměně vzniká vodní pára, za pokojové teploty velmi pomalu, reakci lze ale urychlit katalyzátory nebo elektrickou jiskrou. Vodík difunduje do vzduchu mnohem rychleji než kterékoli jiné plynné palivo, což lze považovat za jeho největší přednost. Stoupá mnohem rychleji než methan, propan nebo výpary benzínu. Není toxický, ale je velmi hořlavý. Hořlavost závisí na koncentraci, ale je mnohem hořlavější než methan a další paliva. Limity hořlavosti vodíku ve vzduchu jsou v rozmezí koncentrací 4-75 % objemu, pro porovnání u methanu je řeč o 4,3-15 % a u benzínu o 1,4-15 % objemu. Ke vznícení stačí velmi malé množství energie (0,02 MJ). Rychlost hoření vodíku je také poměrně značná a teplota hoření se pohybuje okolo 2 200 °C. [14], [15]

3.1.2 Výroba

V roce 2019 byl průmyslový vodík (≈ 120 milionů tun) vyráběn primárně z fosilních paliv. Podíl, který v celkové produkci vodíku tvořila výroba ze zemního plynu, uhlí a chemických a rafinerských odpadních plynů, činil přibližně 95 %, pouze zbylých 5 % bylo vyráběno využitím elektrolýzy. [16], [17]

3.1.2.1 Elektrolýza vody

Elektrolýza vody za vzniku H_2 a O_2 je elektrochemická reakce. U vody v kapalném stavu za standardních podmínek ($T^0 = 298 \text{ K}$, $p^0 = 101,325 \text{ kPa}$) probíhá dle reakce (3.1). Děj se skládá ze dvou kroků, na záporně nabitě katodě dochází k redukční reakci (3.2), na kladně nabitě anodě dochází k reakci oxidační (3.3). Taková reakce je silně endotermická. Podle technologie může být nositelem náboje OH^- , H_3O^+ , nebo O^{2-} . [4], [18]





Co se týče využití tohoto poznatku v kombinaci s obnovitelnými zdroji energie, lze předpokládat, že nevyužitá elektrina vyrobená navíc při neřízené výrobě pomocí těchto zdrojů může být využita na štěpení vody pomocí elektrolýzy, a tedy k výrobě vodíku. Vzniklý vodík je možné dále využít v dalších procesech, ať jde o výrobu methanu v kombinaci se zdrojem uhlíku, o vtláčení vodíku přímo do sítě zemního plynu, využití v palivových člácích pro automobily či výrobu různých sloučenin.

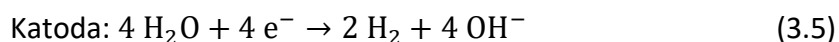
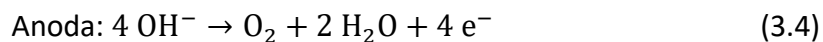
Změna Gibbsovy volné energie $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ je kladná, s rostoucí teplotou však klesá a za velmi vysokých teplot (>2 500 K) je již záporná. Čím vyšší je teplota, tím méně je třeba napětí (Za pokojové teploty je 85 % potřebné energie k elektrolýze nutno dodávat elektrinou, za teploty 1000 °C jen 2/3). To je informace zajímavá pro vysokoteplotní elektrolýzy, kde je k dispozici množství tepla, a tudíž menší potřeba elektrické energie. Prvním kritériem pro určení operační teploty elektrolýzy je spotřeba elektriny, která je obvykle dražší než teplo. V tom je výhoda použití vysokoteplotní elektrolýzy (SOEC – Solid Oxide Electrolyzer Cell). Na druhou stranu je třeba vzít v potaz, že taková elektrolýza může být problematická třeba z pohledu materiálů.[18]

Elektrolýza vody je velmi dobře známý proces, který má za sebou již dlouhou historii výzkumu a využívání v nějaké podobě. Hlavními cíli ve zlepšování elektrolýzy vody jsou snižování ceny a zvyšování účinnosti. Pro účely výroby vodíku připadají v úvahu 3 různé metody elektrolýzy: alkalická elektrolýza, PEM elektrolýza a elektrolýza s pevnými oxidy (někdy též nazývána vysokoteplotní elektrolýza). Tyto metody budou postupně popsány v následujících kapitolách. [4]

Alkalická elektrolýza (AEL)

Tato metoda elektrolýzy vody je nejnámější ze 3 výše uvedených, jelikož se využívá již velmi dlouho. Jedná se o standard při výrobě vodíku v malém až středně velkém rozsahu (pro větší objemy je preferováno využití parního reformování methanu). Jako elektrolyt se používá vodný roztok alkalických sloučenin (KOH, NaOH). Výhodou této metody je tedy využití běžných a nepříliš drahých materiálů. To samé lze říct i o elektrodách, k vyvíjení vodíku se používá elektroda ze železa či z niklové oceli, k vývoji kyslíku pak elektroda z niklu. Elektrody jsou odděleny porézním pevným materiálem, zvaným diafragma, který umožňuje průchod hydroxidových aniontů, ale vykazuje nízkou propustnost kyslíku a vodíku, takže nedochází k míchání produkovaných plynů. Na anodě probíhá oxidace iontů OH^- podle reakce (3.4) za vzniku kyslíku. Na katodě probíhá výroba vodíku podle reakce/rovnice (3.5). Příchozí elektrony redukují vodu na plynný vodík za vzniku hydroxidových aniontů. Množství vyprodukovaného

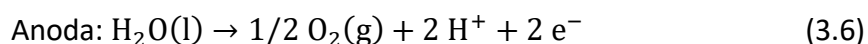
plynu je přímo úměrné procházejícímu proudu (Faradayův zákon), vždy při průchodu 4 elektronů vznikne molekula kyslíku a 2 molekuly vodíku. [4], [19], [20]

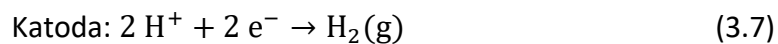


Elektrolýza probíhá buďto za atmosférického tlaku, nebo za tlaku zvýšeného. Za zvýšeného tlaku lze získat méně čistý produkt, navíc za nižší účinnosti než za atmosférického tlaku. Menší čistota je způsobena některými nechtěnými reakcemi, ke kterým dochází při velkém obsahu plynů rozpuštěných v elektrolytu za vysokého tlaku. S rostoucím tlakem rostou parciální tlaky plynů, čímž dochází k větší difuzi plynů skrz diafragma. Výhodou však je produkce stlačeného vodíku bez nutnosti dodávat další energii a také to, že zvyšující se tlak snižuje energii potřebnou k výrobě vodíku, což je zapříčiněno snížením napětí. AEL elektrolyzéry lze využívat v zatížení 20-100 %, je možné je ale vytížit až na 150 % této hodnoty. Tento rozsah je vyhovující pro systémy jako power-to-gas v kombinaci s obnovitelným zdrojem energie, který je spojen s fluktuacemi v produkci elektřiny. Na druhou stranu je třeba vzít v potaz, že znovuvvedení do provozu může trvat 30-60 minut, proto je doporučováno AEL používat spíše v nepřetržitém provozu. Největším problémem takovéto elektrolýzy je ale korozivní prostředí elektrolytu, proto jsou provozní náklady poměrně vysoké. Životnost elektrolytu je ale ve srovnání s dalšími možnostmi vysoká, udává se cca 30 let.[4], [19]

PEM elektrolýza

PEM (Polymer Electrolyte Membrane) články neobsahují kapalný elektrolyt, cirkuluje jimi pouze deionizovaná voda. Základní komponentou je tenká membrána polymerového elektrolytu, která vede protony. Tyto články jsou kompaktní a účinnost štěpení vody je vysoká. Dva základní úkoly, které má membrána, jsou přenos nosičů náboje (solvatovaných protonů) a oddělení produktů elektrolýzy, aby nedošlo k exotermické reakci za opětovného vzniku vody. Typickým příkladem pevného polymerního elektrolytu je látka známá pod obchodní značkou Nafion (fluoropolymerový kopolymer na bázi sulfonovaného tetrafluorethylenu). Na obou stranách membrány je ještě porézní katalytická vrstva, která je připojena ke zdroji stejnosměrného proudu, který poskytuje elektrickou energii reakci. Tato vrstva je buď nanášena přímo na elektrolyt, nebo na distributor proudu (částice slinutého titanu), který je pak za tepla nalisovaný na membránu. Katalytická vrstva je na straně katody obvykle založena na platinových nanočásticích s uhlíkovou podporou. Nejúčinnějším a zároveň stabilním katalyzátorem pro vývoj kyslíku v kyselém médiu je iridium, proto bývají běžně používány částice oxidů iridia jako katalyzátor na anodě. Stejnosměrný proud dělí vodu na plynný kyslík a protony na anodě (3.6). Díky elektrickému poli protony putují na katodu, kde jsou redukovány na molekulu vodíku (3.7).[21], [22]





PEM je v porovnání s alkalickou relativně nová technologie elektrolýzy, dostupná komerčně od roku 1978. Hlavní výhodou je rychlý start a větší pružnost v kombinaci s dynamickými a přerušovanými systémy. Studený start netrvá tak dlouho jako u alkalického elektrolyzátoru, což je spojeno s kompaktnějším designem a menší tepelnou kapacitou, někdy též s nižší provozní teplotou. Uvádí se, že toto uvedení do provozu vyžaduje 5-10 minut. Jinak je systém schopen reagovat v řádu sekund. K provozu není třeba žádných korozivních elektrolytů. Navíc lze technologii provozovat za zvýšené proudové hustoty i za zvýšeného tlaku (prototypy fungující při více jak 100 bar byly úspěšně testovány). Produkovaný vodík je velmi čistý. Účinnost elektrolyzátoru je až 70 %. Minimální zatížení by mělo být 5 %. Tato technologie vychází draž než AEL systémy (z důvodu vysoké ceny membrány a využívání vzácných kovů jako katalyzátorů) a její předpokládaná kratší životnost je také na škodu. Primární výzvou je nahrazení využívaných materiálů alternativními materiály, které by vykazovaly podobné vlastnosti jako současný stav, ale znamenaly by snížení ceny.[4], [21], [23]

Elektrolýza s pevnými oxidy (SOEC)

Elektrolýzu lze provést buď za nízké teploty s využitím kapalně vody nebo za vysoké teploty s využitím vodní páry. Elektrochemický článek s pevnými oxidy (SOEC – solid oxide electrolyzer cell) se skládá ze tří keramických vrstev: elektrolytu a dvou porézních elektrod. Plyná atmosféra na katodě se skládá ze směsi vody a vodíku, na anodě pak z kyslíku. Protože namáhání je podobné jako u palivových článků s pevnými oxidy (SOFC) a protože SOFC je vyvíjeno již delší dobu (od 70. let) a technologie je vyspělejší, komponenty a materiály používané v SOEC článcích jsou podobné. Nejprve byla snaha využít jako mechanickou výtahu prostřední vrstvu elektrolytu, která tedy musela být silnější (50 μm). To ale znamenalo větší odpor vrstvy, a tudíž i vysokou operační teplotu (850-1000 $^{\circ}\text{C}$). Ve druhé generaci byla tloušťka elektrolytu snížena a tím se snížila i operační teplota (700-800 $^{\circ}\text{C}$). V takovém případě už elektrolyt nemohl působit jako výtaha, a tak musela být zesílena elektroda (electrode supported cell – ESC). To vedlo k využívání vyšší proudové hustoty a levnějších nerezových ocelí k výrobě propojení. Všechna vylepšení vedla k prodloužení životnosti, snížení ceny a operační teploty. Třetí a nejnovější generace SOFC využívá vnější podporu ve formě elektrochemicky neaktivního kovu, na který jsou keramické komponenty nanášeny v tenkých vrstvách. Tato metoda (metal supported cell – MSC) je poměrně nová a zatím vyvíjena jako SOFC, jen s několika testy jako SOEC. [4], [19], [24] [25]

Materiál katody je cermet obsahující nikl, který funguje jako elektrokatalyzátor. Jako materiál anody se uvažují různé materiály jako je perovskit, manganit lanthanu dopovaný stronciem (LSM), lanthan-stroncium-kobalt-ferit (LSCF) nebo pro teploty nižší než 700 $^{\circ}\text{C}$ lanthan-stroncium-kobalt (LSC). Jako elektrolyt se využívá ZrO_2 spolu s 8 mol% Y_2O_3 , který je za vysokých teplot silně vodivý pro oxidové anionty (nosiče náboje) a je teplotně i chemicky

stabilní. Materiál propojení musí dobře vést elektrický proud, musí být odolný vůči oxidaci, nesmí narušovat chod elektrochemického článku a musí být stabilní v podmínkách vysokoteplotní elektrolýzy. [4], [19], [24]

Elektrolýza s pevnými oxidy (někdy také vysokoteplotní elektrolýza) je nejnovější z technologií elektrolýzy a je stále ve fázi laboratorního stádia. Nízká spotřeba elektrické energie je největší výhodou SOEC elektrolýzy. Teoreticky lze dosáhnout elektrické účinnosti vyšší než 100 % a to pak zejména v kombinaci s exotermickými reakcemi při power-to-gas a power-to-liquid procesy, na druhou stranu ale s rostoucí teplotou roste spotřebované teplo. I nevytížené SOEC systémy je třeba udržovat při provozní teplotě, pokud má být zamezeno dlouhému procesu spouštění. Laboratorní experiment dle [23] ukazuje, že je možné vytížení z 1 % na 100 % kapacity za 15 minut, za předpokladu systému za provozní teploty. Výzvy, které je třeba u SOEC ještě vyřešit, jsou hlavně rychlá degradace materiálu a omezená stabilita po delší dobu v chodu, obojí vyplývající z provozu za vysoké teploty. Navíc je ze stejného důvodu produktem vodík v kombinaci s vodní párou, takže je třeba produkt dále zpracovat, což jen zvyšuje cenu výroby vodíku. V neposlední řadě SOEC systémy nejsou stabilní v kombinaci s přerušovanou produkcí elektřiny. [4], [19], [23], [26]

Čištění vodíku

Vodík vyprodukovaný při elektrolýze musí projít sérií procesů, během kterých jsou vylepšovány jeho vlastnosti v souladu s jeho dalším využitím, hlavně jde o čistotu. V závislosti na podmínkách elektrolýzy a využití technologie obsahuje vodík určité množství dalších látek. Je pravděpodobné, že mezi kontaminanty bude malé množství kyslíku (0,1-0,2 %), jelikož membrány ani elektrody nezabrání plně jeho prostupu. Produkty alkalické elektrolýzy mohou navíc obsahovat i stopy vody a hydroxidu draselného. Čištění vodíku od nečistot se odvíjí od požadované čistoty a jeho konečného využití. [13]

Existuje vícero metod, jak snížit obsah kyslíku, kterou z nich využít rozhoduje primárně požadavek na čistotu produktu, ale také s jakým objemem pracujeme. Paládiová/stříbrná membrána umožňuje extrahovat vodíkové molekuly tak, že nejprve dochází k disociaci molekul na jednoatomový vodík na povrchu membrány, následně atomy difundují skrze membránu (zde dochází k ionizaci) a v posledním kroku dojde opět k rekombinaci ve dvouatomové molekuly. Na jednu stranu je tato technologie velmi výhodná z hlediska čistoty vodíku (99,999 %), na stranu druhou cena membrány je velmi vysoká. Membrány z jiných materiálů (polymery, keramika) jsou rovněž ve výzkumu, jejich účinnost je však nižší než u paládia a stříbra. [13]

Kryogenický proces čištění spočívá v tom, že je plyn ochlazen na velmi nízkou teplotu, většina příměsí zkapalní, popřípadě ztuhne. Plyn následně pod tlakem prochází sérií výměníků a oddělovačů, kde dochází ke kondenzaci uhlovodíků.

Další metodou je adsorpce při kolísání tlaku. Proces spočívá v selektivním adsorbování jednotlivých komponent vyjma vodíku, díky jeho nízké molekulové hmotnosti, do substrátu (například aktivovaného uhlíku). Čistota výsledného vodíku dosahuje hodnot až 99,9999 %. Systém se skládá z několika jednotek, část jich je v provozu, část jich regeneruje. Tlak během adsorpce se pohybuje mezi hodnotou 10 a 40 bar. Technologie umožňuje zpracování velkých objemů (udává se 100 000 m³/h i více). [13]

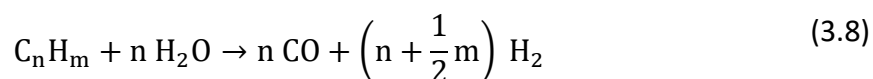
Odstranění vody probíhá za teploty -60 °C (rosného bodu) v jednotkách vybavených molekulární sítí, která vodu pojme. Následná regenerace absorbentu probíhá termálně. U alkalické elektrolýzy se využívá pračky k odstranění stop elektrolytu (hydroxidu draselného), k chlazení vodíku a odběru vody. [13]

3.1.2.2 Další metody

Reformování uhlovodíků

Při tomto procesu dochází ke konverzi uhlovodíkového paliva ve vodík. Jako druhý reaktant při parní reformaci slouží vodní pára. Další možnost je parciální oxidace, u té jako druhý reaktant vstupuje kyslík. Zkombinováním těchto dvou metod získáme třetí variantu, nazývanou autotermální reakce. [27]

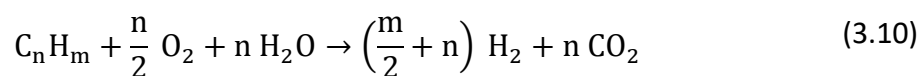
Parní reformace zahrnuje katalytickou konverzi uhlovodíku a vodní páry ve vodík v kombinaci s oxidy uhlíku. Pokud se v surovině nachází síra, musí nejprve projít desulfurizací, jinak by mohlo dojít ke zničení katalyzátoru, kterým je obvykle látka obsahující nikl. Aby bylo dosaženo dostatečně velké čistoty vodíku, musí reakce probíhat za vysokých teplot (500-900 °C), za zvýšeného tlaku (až 35 MPa) a za dodržení správného poměru páry a uhlíku. Chemické reakce probíhají podle rovnic (3.8) a (3.9). Druhá rovnice se nazývá přeměna vodního plynu (CO+H₂). [27], [28]



Parciální oxidace je metoda, při které dochází k reakci vodní páry, kyslíku a uhlovodíků za vzniku kyslíku a oxidů uhlíku. Pro katalytickou přeměnu dosahuje teplota hodnoty 950 °C. Pokud reakce probíhá nekatalyticky, teploty dosahují teplot vyšších (1150-1315 °C). Čistý kyslík v exotermické reakci částečně oxiduje uhlovodík, čímž opět vzniká vodní plyn, ten je následně přeměněn pomocí stejné rovnice jako při parním reformování. Používané katalyzátory jsou obdobné jako při parním reformování (typicky nikl). [27], [29]

Autotermální reformování je kombinací obou předchozích reakcí v jednom článku, probíhá endotermická a exotermická reakce zároveň, systém tedy nevyžaduje dodávání další energie. Vodní pára a kyslík (nebo vzduch) v reformátoru vyvolají obě reakce zároveň (3.10).

Termodynamická účinnost se pohybuje mezi 60 a 75 %, optimální teplota je 700 °C. Vyprodukované množství vodíku ve srovnání s parním reformováním není tak vysoké. [27], [28]



Pyrolýza uhlovodíků

Proces, při kterém dochází termickému rozkladu uhlovodíku za teplot vyšších než 300 °C za striktně daných anaerobních podmínek, se nazývá pyrolýza uhlovodíku. Kvalita a množství získaného produktu závisí na podmínkách, primárně na teplotě a času dekompozice, ale i na tlaku, složení uhlovodíku a rychlosti ohřevu. Pyrolýzy jsou 4 typy, pomalá, vakuová, rychlá a blesková. Běžně se k výrobě vodíku využívá pomalé a rychlé. Rychlost ohřevu pomalé pyrolýzy se pohybuje na hodnotách 5-30 °C/min, čas dekompozice je poměrně pomalý, vedlejším produktem je biouhel. Rychlá pyrolýza má výrazně rychlejší ohřev, 10-200 °C/s, a krátký čas dekompozice. Mezi produkty se nachází pyrolýzní olej, biouhel a syntetický plyn. Preferovanější z těchto dvou je rychlá, množství vyprodukovaného vodíku bývá vyšší. [16]

Získávání vodíku z biomasy

Existují dva způsoby, jakými lze získávat vodík z biomasy, a to termochemický a biologický. Biologické vyžadují menší množství energie a celkově jsou šetrnější k životnímu prostředí, termochemické však nabízejí lepší výnosy vodíku a probíhají mnohem rychleji. [27]

Termochemické procesy zahrnují primárně pyrolýzu a zplynění. Obě tyto konverze produkují kromě jiného i metan a oxid uhelnatý, které lze dále využít k produkci dalšího vodíku pomocí parního reformování a přeměny vodního plynu. Kromě těchto dvou procesů mezi možnosti spadají zkapalnění a spalování, které však nejsou tak běžné jako zbylé metody, jednak z důvodu znečišťujících vedlejších produktů a také proto, že dosáhnout provozních podmínek, tedy vysokého tlaku (5-20 MPa) za absence vzduchu, je poměrně komplikované. Pyrolýza biomasy probíhá při teplotě 650-800 K za tlaku 0,1-0,5 MPa, kdy je přístup kyslíku kompletně zamezen. [27]

Zplynění biomasy je konverze biomasy do plynného paliva (syntetický plyn) v prostředí vzduchu, kyslíku nebo vodní páry. Teplota se pohybuje mezi 500 a 1400 °C, tlak může být atmosférický, nebo zvýšený (až 33 bar) v závislosti na produkovaných objemech, typech reaktoru a následném využití produkovaného syntézního plynu. Produkty se zpracovávají stejným způsobem jako u pyrolýzy biomasy. Finální výnosy vodíku dosahují vyšších množství, lze tedy metodu považovat za výhodnější. [27]

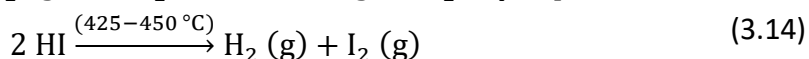
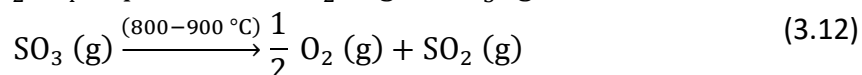
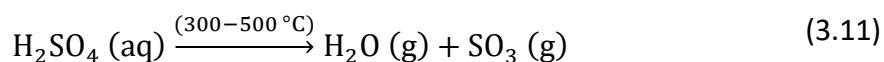
Využití biologických procesů při výrobě vodíku je s rostoucím důrazem na udržitelný rozvoj výhodný směr. Biologické procesy obvykle probíhají za běžné teploty i tlaku. Nejenže využívají obnovitelné zdroje energie, vyžadují také poměrně nízké množství energie. Lze jich využít k recyklaci některých odpadních materiálů. Mezi běžné biologické procesy, při kterých vzniká vodík, se řadí přímá i nepřímá bio-fotolýza, fermentace. Bio-fotolýza jako vstupní surovinu potřebuje vodu, kterou pak bakterie nebo řasy svými enzymy přeměňují na vodík a kyslík bez nežádoucích vedlejších produktů. [27], [28]

Tmavá fermentace je asi nejběžnější způsob výroby vodíku z biomasy. Proces získává vodík z organických zbytků a biomasy za absence světla a vzduchu. Bakterie rozloží vstupní surovinu na organickou kyselinu, vodík a CO₂. Právě vedlejší produkty znamenají největší zádrhel fermentace. Variantou je ještě proces foto-fermentace, kdy biomasu ve vodném prostředí rozkládají mikroorganismy citlivé na světlo za vzniku H₂ a CO₂. Oba zmíněné procesy probíhají za běžné teploty a tlaku. [16], [28]

Štěpení vody

Voda se nachází všude na Zemi v nějaké podobě, tato sloučenina může být využita k produkci vodíku v různých podobách, ať už v již zmíněných biologických procesech nebo při parní reformaci uhlovodíků v podobě páry. Pokud se na vodu podíváme z pohledu prostého štěpení na složky, zjistíme, že ji můžeme s dodáním dostatečného množství energie rozštěpit na molekuly vodíku a kyslíku. Právě zmíněná dodaná energie staví vodík do zajímavého postavení z hlediska ukládání energie. Elektrolýza vody, při které dodáváme elektrickou energii, je více popsána v podkapitole 3.1.2.1. Ale vodě můžeme dodat i jiný druh energie. Kromě elektrolýzy existují ještě procesy termolýzy a fotolýzy.

Termolýza, termochemické štěpení vody, spočívá v zahřátí vody na tak vysokou teplotu, že dojde k rozložení molekuly vody na molekuly kyslíku a vodíku. Teplota musí být velmi vysoká (>2500 °C), aby Gibbsova funkce dosáhla nuly a rozpad na prvky mohl nastat. Pro průběh za rozumnějších teplot existuje několik termochemických cyklů. Kromě snížení potřebné teploty nabízejí většinou i vyšší účinnost. Tyto cykly se skládají ze série dílčích chemických reakcí za různých teplot. Příklad takového cyklu (S-I cyklus) je v rovnicích (3.11) - (3.14). Všechny sloučeniny, které se na řetězci podílí, mohou být znovu využity, tedy nemusí vznikat žádné odpadní látky. [27], [28]



Fotolýza, někdy foto-elektrolýza, je metoda elektrolýzy vody využívající polovodičové fotoelektrody, tedy elektrody pokryté fotokatalytickými materiály. Dochází k tomu, že foton dopadá na fotokatalytický povrch, čímž generuje elektrický náboj. Foto-elektrochemický článek se podobá elektrolytickému článku s tím rozdílem, že jedna či obě elektrody jsou fotoelektrody a alespoň jedna z nich je polovodič. Rovnice štěpení vody odpovídá rovnici při elektrolýze (3.1). Metoda nabízí spoustu výhod, ať už jde o podmínky, při kterých probíhá, tedy atmosférický tlak a běžná teplota, nebo o využívání obnovitelného zdroje energie, metoda neprodukuje žádné vedlejší odpadní látky, kromě kyslíku a vodíku. [27], [28]

3.1.3 Možnosti skladování

Výzvou pro power-to-gas systémy je skladování vodíku vyžadované nerovnoměrnou výrobou energie a souvisejícím přerušovaným provozem elektrolyzérů. Velikost úložiště a periferní zařízení jsou vysoce variabilní a záleží na konfiguraci i na parametrech systému.

Existuje několik možných způsobů skladování, mezi možné způsoby patří skladování vodíku ve stlačeném (do 800 bar) či zkapalněném stavu (20 K), skladování adsorbovaného vodíku v materiálech s vysokým specifickým povrchem ($T < 100$ K), intersticiální absorpce do kovu, kovalentní a iontové chemické vazby a oxidace reaktivních kovů (Li, Na, Mg, Al, Zn) s vodou. Možností, jak s efektivními náklady skladovat vodík, je také využití podzemních solných kaveren jako při skladování zemního plynu. [15], [19]

3.1.3.1 Plynný vodík

Nejběžnější způsob skladování vodíku je ve formě stlačeného plynu. Vodík má velmi malou hustotu $0,089 \text{ kg/m}^3$, proto je k jeho uskladnění třeba velkého tlaku nebo extrémně nízké teploty. V současných aplikacích bývá vodík tlakován v rozmezí 35-70 MPa. Z důvodu velmi malé molekuly a její nízké hmotnosti existuje riziko úniku vodíku z nádoby. Materiály z oceli a hliníku se používají k výrobě běžných skladovacích nádob pro komerčně vyráběný vodík. Plastové kompozity vyztužené uhlíkovými vlákny s podobnými vlastnostmi a odolností vůči nárazu jsou možným a lehčím řešením, ale jsou velmi drahé v porovnání s ocelí a hliníkem. [15]

Jak je zmíněno výše, existuje také možnost skladování stlačeného vodíku ve velkých podzemních skladovacích prostorách v příhodných kavernách. Tento způsob skladování je nicméně vhodný spíše pro velká množství vodíku a pro delší časové úseky. Solné kaverny jsou přitažlivá možnost pro sezónní skladování vodíku za zvýšeného tlaku a jeho využití v době potřeby. Jsou totiž pro vodík nepropustné a tím efektivně zabraňují případnému úniku. V čase, kdy solární a větrné elektrárny nejsou dostatečně aktivní a nevyrábí elektrickou energii, může být vodík ze solné kaverny odebrán a využit k balancování deficitu způsobeného nedostatkem slunečního záření nebo větrné energie. Příkladem současného projektu, který skladuje vodík v takovémto podzemním skladišti, je projekt v Rumunsku, který je součástí HyUnder project.

Projekt umožňuje skladovat v podzemí dostatek vodíku pro potřebné využití v chemickém průmyslu a dopravním sektoru. I přes slibné možnosti se tato technologie kvůli překážkám, jakou je nízká hustota, vysoké tlaky, cena, bezpečnostní problémy a potřeba správných geografických podmínek, tedy takových, ve kterých je možné vyplavit solnou kavernu, zatím příliš nevyužívá. [15], [30]

3.1.3.2 Zkapalněný vodík

Další možností skladování vodíku je ve formě kryogenické kapaliny. Zkapalněný vodík může existovat pouze při teplotách nižších než 33 K (-240 °C). Další kritické parametry jsou tlak a objem. Běžně se zkapalněný vodík skladuje při teplotě 20 K (-253 °C), protože při této teplotě může být skladován za atmosférického tlaku, za teploty 33 K musí být stlačen na 13 bar. Za teploty 20 K má vodík hustotu 70,79 kg/m³. [15]

Kvůli nízkému bodu varu vodíku je třeba chladit na velmi nízkou teplotu, to spotřebuje okolo 30 % z celkové energie (ztráty při stlačování jsou v porovnání okolo 10 %). Ke skladování se využívá nádob o dvojitě stěně s izolací, aby se co nejvíce zamezilo únikům tepla. Kompaktnější a lehčí nádoby nabízejí lepší vlastnosti z hlediska bezpečnosti, ale potřeba udržet vodík při nízké teplotě a výrazné množství energie potřebné k tomu, abychom látku mohli vůbec zkapalnit, velmi omezují potenciál využití ve skladovacích systémech, kde je třeba velká hustota energie. [15]

3.1.3.3 Vodík v pevných látkách

Rostoucí nároky na skladovací systémy vodíku vyžadují velkou hmotnostní a objemovou kapacitu k realizování například rentabilních na vodíku založených automobilových aplikací. Proto se v současnosti nahlíží i na možnost skladování vodíku v pevných látkách. Pevné látky mohou reverzibilně absorbovat a uvolňovat vodík, to je výhodné, protože nejsou spotřebovávány přímo tyto látky. Využití potenciálu této nové technologie může znamenat velkou změnu ve skladování vodíku a může se jednat o krok k funkčnímu vodíkovému hospodářství. Vodík je skladován buď pomocí fyzisorpce nebo chemisorpce. U fyzisorpce je molekula vodíku adsorbována na povrch pevných látek pomocí van der Waalsových interakcí. Jedná se vesměs o uhlíkaté materiály. Vodík může být následně uvolněn například tepelnou stimulací. Reverzibilita a rychlá kinetika jsou bezpochyby výhodou, problémem však je nízká kapacita za běžných okolních podmínek. Pro zvýšení kapacity je potřeba extrémně nízké teploty, což ale omezuje praktickou aplikaci. Chemisorpce funguje na bázi chemické reakce vodíku s pevnými látkami za vzniku hydridů. I když už k této metodě vznikly některé prototypy s komplexními hydridy (nádoby s NaAlH₄ a Mg(NH₂)₂-LiH) s potvrzenými velkými hustotami energie, komplikovanost hydrogenace a dehydrogenace komplexních hydridů a problémovost s reverzibilitou využití technologie značně ztěžují. Chemické hydridy (např. NaBH₄) nabízí hustotu energie větší než ostatní hydridy, jelikož se běžně skládají z lehčích prvků, navíc jsou

schopny uvolnit vodík za vhodných podmínek. Využití hydrolýzy na uvolnění vodíku je ale omezeno uvolněním velkého množství tepla a dehydrogenace není reverzibilní, takže palivo je využito jednorázově. Nejrealizovatelnější je využití kovových hydridů. Tyto hydridy jsou výhodné jak z pohledu bezpečnosti, tak z pohledu reverzibility hydrogenace i dehydrogenace. Velká objemová hustota energie i nízká hodnota energie potřebné pro reakce jsou taky vhodné. Tato metoda je v současnosti poměrně zkoumána.[15]

Kovové hydridy vznikají chemickou reakcí kovu a vodíku za mírné teploty i tlaku (3-30 bar), tedy tlaku výrazně nižšího než při skladování stlačeného vodíku. Nejdůležitější výhodou využití kovových hydridů ke skladování vodíku je množství vodíku, které jsou schopny pojmout (do kovového hydridu lze uložit větší množství atomů vodíku než do stejného objemu zkapalněného vodíku). Kov v kontaktu s molekulami vodíku nejprve adsorbuje vodík do svého povrchu, po dodání energie (ve formě tepla) molekuly disociují na atomy, které difundují do celého objemu materiálu a tvoří intersticiály v krystalové mřížce. Pokud je dodávána další energie, roste obsah vodíku až do doby, kdy je kov plně satureován vodíkem. Toto je opakovatelné a reverzibilní, proto jsou kovové hydridy vhodné pro skladování vodíku a tepla. Obecně reakce může vypadat podle vztahu (3.15), kde M je kov, x je kladné celé číslo, MH_x je vzniklý hydrid a Q je reakční teplo. [15]



Většina kovů vhodných ke vzniku kovových hydridů, jakým je například hořčík, je velmi reaktivních a na vzduchu se pasivují, vytváří oxidy kovů, hydroxidy apod. Aby jich šlo využít v praktických aplikacích, musí být tyto materiály aktivovány. Proces aktivace vyžaduje využití vyšších teplot nebo vysokého tlaku vodíku, aby došlo k překročení aktivační bariéry. Čím větší je tato bariéra, tím více je k jejímu překonání třeba energie. Homogenizace nového povrchu pomalým ohřevem ve vakuu je nezbytná na porušení pasivované vrstvy, v některých místech může být problematické pasivovanou vrstvu zničit, takže část povrchu nepřijímá vodík. Tento efekt může být za vysoké teploty ještě navýšen, proto je snaha se ošetření teplem co nejvíce vyvarovat.[15], [31]

3.1.4 Využití

Vodík se využívá v průmyslu jako vhodná surovina pro výrobu širokého spektra látek. Použití v energetice skýtá jednu velkou výhodu, kterou je absence atomů uhlíku, a tedy ani žádné uhlíkové emise. Zaměřím-li se na vodík vyrobený pomocí elektrolýzy, může být využit různými způsoby. Lze ho použít zpětně k výrobě elektřiny v palivových článcích, spalovacích motorech nebo kogeneračních zařízeních, může putovat do čerpacích stanic pro vodíkové automobily nebo k využití v průmyslu, dále ho lze přidávat do sítě zemního plynu, nebo ho lze využívat k syntéze methanu či dalších paliv. [32]

Výroba elektřiny pomocí palivového článku závisí na volbě článku, tedy na palivu a elektrolytu. Mezi běžné palivové články patří alkalické (AFC), články s kyselinou fosforečnou (PAFC), s pevnými oxidy (SOFC), s roztavenými uhlíčitany (MCFC), s protonovou membránou (PEMFC) a přímé methanolové palivové články (DMFC). AFC využívají alkalický elektrolyt ve vodném roztoku, operují za teplot 60-90 °C s elektrickou účinností 60 % a výkony do 20 kW. Jejich struktura je jednoduchá s využitím levných katalyzátorů, jsou lehce kontaminovány CO₂. PAFC mají jako elektrolyt kapalnou kyselinu fosforečnou, operují za teplot 150-220 °C, jejich elektrická účinnost se pohybuje mezi 40 a 50 %, komerčně dostupné dosahují výkonu až 200 kW. Můžou pracovat na vzduchu a jsou dlouhodobě stabilní, jako katalyzátor využívají platinu, proto jsou dražší. PEMFC operují za teplot 60-100 °C a dosahují účinnosti 40-50 %, dostupné jsou ve výkonu až 250 kW. Elektrolytem je pevná membrána, systémy jsou kompaktní a proces spuštění je velmi rychlý. Delší životnost a levnější výroba jsou hlavními výhodami v porovnání s ostatními články. Kromě využití palivových článků lze získávat elektřinu z vodíku spalováním nebo kogenerací se zemním plynem s nižšími účinnostmi. [32]

Přidávání vodíku do distribuční sítě zemního plynu nabízí jisté výhody, z důvodu propojení elektrické sítě a plynové sítě. Plynová infrastruktura nabízí velkou skladovací kapacitu pro ukládání přebytku energie. Není ovšem úplně jisté, do jakého množství lze vodík do zemního plynu bezpečně přidávat, nicméně do množství okolo 5-15 % objemu vodíku by nemělo docházet k žádným větším problémům. [32], [33]

Vodík může být využit na následnou výrobu hlavně uhlovodíkových paliv. Syntetická výroba methanu je výhodná hlavně proto, že methan lze následně bezproblémově přidávat do sítě zemního plynu. Směry pro následná využití methanu zahrnují topení, dopravu, výrobu elektřiny či využití v chemickém průmyslu. Syntetický methan může nahrazovat fosilní uhlovodíky. Vyrábí se při exotermické reakci pomocí Sabatierova procesu z vodíku a oxidu uhličitého nebo uhelnatého za přítomnosti katalyzátorů (Ni, Ru). Methanace s využitím CO je běžná a nabízí účinnosti mezi 75 a 85 % za teplot 250-500 °C. Využití CO₂ je zatím spíše v laboratorní fázi, jelikož je třeba se vypořádat s některými technickými výzvami, např. odvod tepla či optimální teplota. Účinnosti se ale pohybují na podobných hodnotách. [32]

3.2 Methan

Jak zmiňuji výše, methan může být dalším produktem vyrobeným z vodíku v power-to-fuels systémech. Toto palivo je výhodné v tom, že ho lze v podstatě neomezeně přidávat do systémů zemního plynu bez potřeby nějakých zásahů.

Methan (metan) je nejjednodušší existující uhlovodík. Za běžných podmínek se jedná o bezbarvý plyn bez zápachu lehčí než vzduch. Sumární vzorec molekuly methanu odpovídá CH₄. Methan taje při teplotě -183 °C, bodu varu dosáhne při teplotě -161,5 °C. Hustota při atmosférickém tlaku a teplotě 21 °C je rovna 0,676 kg/m³. Molární hmotnost methanu je 16,043 g/mol. V přírodě se vyskytuje v atmosféře, také se jedná o hlavní složku zemního plynu.

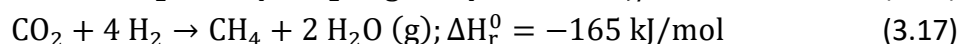
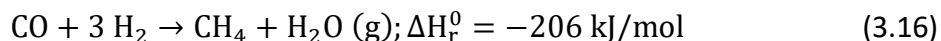
Kromě toho je součástí ropy i důlního plynu. Vzniká biologickými procesy (odhaduje se, že přibližně 80 % je biologického původu). Jde o významný skleníkový plyn, jelikož je schopen pohlcovat infračervené záření. Vyznačuje se vysokou hořlavostí, v kombinaci s kyslíkem může docházet k výbušné reakci. Limity hořlavosti na vzduchu jsou v koncentracích 4,3-15 %. Methan se využívá jako surovina v průmyslu a jako palivo. [14], [34], [35]

Je hlavní složkou zemního plynu, tvoří typicky 70-90 % této látky. Kromě methanu obsahuje tato směs plynů další uhlovodíky (ethan, propan, butan, ...), oxid uhličitý, dusík, sulfan a v malých koncentracích i další látky. Přesné koncentrace se liší dle konkrétního ložiska. Stlačený (CNG) a zkapalněný (LNG) se používá jako palivo v dopravních prostředcích. [36]

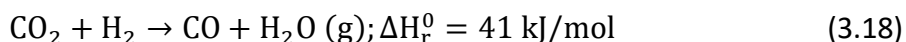
3.2.1 Methanace

Většina průmyslově využívaného methanu je získávána z fosilních zdrojů ze zemního plynu. Potřeba snížit závislost na těchto zdrojích vedla k výzkumu jiných k životnímu prostředí šetrnějších metod výroby tohoto plynu. Takovou metodou je katalytická methanace, což je reakce, při které kombinací vodíku s oxidy uhlíku vzniká methan. Výzkum procesů methanace se dělí na 2 možnosti lišící se ve vstupujících reaktantech. Oxidem, který reaguje s vodíkem může být buď oxid uhelnatý nebo oxid uhličitý. [37]

Methanace oxidu uhelnatého je exotermický proces, při němž reaguje vodík s CO, produktem takové reakce je pak směs methanu a vodní páry (3.16). Methanace CO₂, nazývaná Sabatierova reakce, probíhá podle rovnice (3.17). Pokud dodávaný vodík vzniká elektrolýzou, jedná se o možný způsob chemického skladování elektrické energie. [37], [38]



Obě reakce jsou exotermické, při obou tedy dochází k uvolnění tepla. Kromě toho dochází k výraznému zmenšení objemu (methanace CO 50 %, methanace CO₂ 40 %). Při methanaci dochází v podstatě ke dvěma reakcím, které probíhají lineárně po sobě, a to k zpětné reakci přeměny vodního plynu (3.18) a methanaci CO (3.16). Katalyzátorem při reakci (3.18) bývá nikl, pokud množství oxidu uhelnatého příliš vzroste, dojde ke zpomalení této reakce. [37], [38]



Reaktor pro katalytickou methanaci CO₂ operuje mezi teplotami 200 a 550 °C za tlaku 1-100 bar. Typickým katalyzátorem je nikl (dalšími například Ru, Rh, Co), ten bývá považován za optimální díky aktivitě a dobré ceně, na druhou stranu katalyzátory na bázi niklu vyžadují velmi čisté reaktanty. Kvůli uvolňování nemalého množství tepla musí být u reaktoru zajištěna dostatečná teplotní kontrola. Existuje množství konceptů, na kterých se využívá různých

metod odebírání tepla reaktoru. Příkladem je adiabatický reaktor s pevným ložem skládající se z několika reaktorů s mezichladiči. Kvůli adiabatickým operacím musí katalyzátor vydržet velký rozsah teplot. V reaktoru s fluidním ložem dochází téměř k izotermickým podmínkám uvnitř reaktoru, což usnadňuje kontrolu probíhajících operací. U takového reaktoru je jednodušší efektivně odebírat teplo a tím je možné dosáhnout jednoduššího designu reaktoru. Kvůli fluidizaci dochází k odírání jak stěn reaktoru, tak katalyzátoru, což vede k jeho postupné deaktivaci. Další nevýhodou, ke které může docházet, je nekompletní konverze CO_2 z důvodu probublávání. Jiné koncepty jsou založené na třífázovém reaktoru, který je zaplněn kapalnou fází (teplonosnými oleji), v níž jsou zachyceny drobné částice katalyzátoru díky proudění plynu. Přítomnost kapalnou fáze s velkou tepelnou kapacitou umožňuje efektivně a přesně kontrolovat teplotu, teplo může být úplně odebráno a reaktor tím pracuje téměř izotermicky. Tím lze opět dosáhnout zjednodušení procesu. Problém může být v rozkladu a odpařování kapaliny. [4], [39]

K methanaci je kromě vodíku třeba oxidů uhlíku (CO nebo CO_2). Oxid uhličitý vzniká dokonalým a oxid uhelnatý nedokonalým spalováním fosilních paliv, kromě toho bývají i vedlejším produktem při průmyslových výrobcích. Tento nežádoucí vedlejší produkt může být odebírán a využíván k methanaci. Při výrobě bioplynu se koncentrace CO_2 v produktu pohybuje obvykle v rozmezí 25 a 50 % v závislosti na použité surovině. Tento zdroj oxidu uhličitého lze považovat za „zelený“ a než produkováný plyn vypouštět do atmosféry, lze ho v kombinaci s vodíkem využít k výrobě methanu. [39], [40]

Kromě katalytické existuje ještě biologická methanace, při které methanogenní mikroorganismy fungují jako biokatalyzátor. Proces probíhá v anaerobních podmínkách při teplotě mezi 20 a 70 °C obvykle za atmosférického tlaku ve vodném roztoku. Existují 2 koncepty: biologická methanace v samostatném reaktoru a in situ methanace v digesteru. [4]

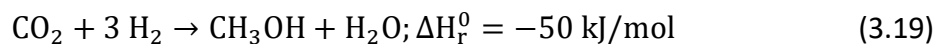
3.3 Methanol

Kromě využití v chemickém průmyslu je i methanol uvažován jako potenciální syntetické palivo vhodné k ukládání energie umožňující znovuvyužití CO_2 . Jeho vnitřní toxicitu lze řešit dehydratací, která vede ke vzniku méně toxického dimethyletheru (DME). Existují 2 hlavní metody syntézy methanolu z oxidu uhličitého, a to přímá a nepřímá. Na základě ekonomického posouzení firmou Siemens vyšlo využití power-to-methanol lépe než power-to-methane. Navíc methanol je chemická látka, kterou lze dále zpracovat do jiných paliv a chemikálií. Nahrzení nafty DME vyráběným z methanolu již dosáhlo pilotní fáze a existují výzkumy zabývající se designem reaktoru, vývojem katalyzátorů, procesu i optimalizací konkurenceschopnosti. Ceny methanolu stále rostou a jeho potenciál coby paliva je značný, neboť má vyšší energetickou hustotu v porovnání s vodíkem. Methanol lze rovněž využít jako palivo v palivových článcích, které lze zakomponovat do systémů poskytujících zálohu v době špičky. [41], [42]

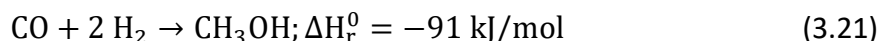
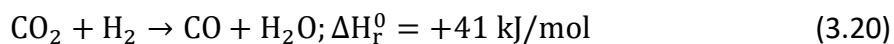
3.3.1 Produkce methanolu

3.3.1.1 Přímá (jednostupňová) produkce methanolu

S využitím jednoho katalytického reaktoru může být methanol syntetizován v jednom kroku. Chemická reakce, ke které dochází při syntéze, probíhá dle rovnice:



Rovnici lze rozepsat do dvou paralelně probíhajících reakcí:



Proces probíhá při teplotě blízké 533 K, za tlaku 80 bar. Látky typicky používané jako katalyzátory jsou vyráběny z oxidů CuO / ZnO / Al₂O₃ (ICI 51-2). Katalyzátory a mechanismy jejich vlivu na reakci jsou stále předmětem výzkumu a popis těchto mechanismů se v různé literatuře odlišuje. Konverze oxidu uhličitého uvolňuje menší množství tepla než konverze syntézního plynu a vzniká při něm menší množství vedlejších produktů. K optimální produkci methanolu musí být přesně dán poměr CO a CO₂ na vstupu. [41], [43]

Energetické účinnosti přímé produkce methanolu v kombinaci s PEM a SOEC elektrolyzérem jsou dle [41] 45,3 %, respektive 54,8 %. Ve druhé zmíněné kombinaci lze až polovinu energie potřebnou k přeměně vody v páru získat přímo z methanolového reaktoru. [41]

3.3.1.2 Nepřímá (dvoustupňová) produkce methanolu

Reakce, ke kterým dochází při tomto procesu, odpovídají reakcím v přímé produkci, jejich posloupnost je ovšem jiná. První probíhá výroba CO (rovnice 3.20) a v dalším reaktoru pak dochází k syntéze methanolu (rovnice 3.21). Podmínky produkce jsou následující, teplota se pohybuje od 423 do 523 K, tlak odpovídá 1–100 bar. Teplo uvolňované při silně exotermické produkci methanolu je využíváno pro výrobu oxidu uhelnatého, která k průběhu teplo naopak potřebuje. Katalyzátory při nepřímé metodě odpovídají katalyzátorům používaným při metodě přímé. Hlavní nevýhodou nepřímé metody je jednoznačně větší množství vedlejších produktů (vyšší alkoholy, DME, další kyslíkaté deriváty, malá množství kyselin a aldehydů) a potřebná vyšší kontrola teploty, aby nedošlo k deaktivaci katalyzátoru. Přestup tepla i hmoty je třeba přesně monitorovat, proto je preferováno využití reaktoru s fluidním ložem. [41]

3.4 Syntézní plyn

Syntézní plyn neboli syngas je směs oxidu uhelnatého a vodíku. Jedná se o důležitý meziprodukt při různých chemických procesech (syntetická paliva, syntetický zemní plyn,

methanol, amoniak, ...). Chemie syntézního plynu je významným pojmem v sektoru dopravy, v chemickém průmyslu a v neposlední řadě ve skladování energie. Chemické postupy spojené s tímto plynem známe již po mnoho desetiletí a stále se vyvíjejí, lze tedy říct, že tyto chemické přeměny jsou již dobře známé a infrastruktura s nimi spojená je již široce zavedená. [44]

Široký záběr metod výroby syntézního plynu z fosilních paliv vychází z potřeby využití odlišných zdrojů pro globální distribuci. V petrochemii je důležitý přesný poměr CO a vodíku. K výrobě lze využít v podstatě kteréhokoli uhlovodíku využitím částečné oxidace, parního reformování či zplyňování. Hlavními využívanými surovinami jsou zemní plyn, ropa a uhlí. Využití biomasy a komunálního odpadu je sice nevýrazné procento, ale do budoucna může být jistě zajímavé. Konvenční metody výroby syntézního plynu se s dlouhou historií považují za vyspělé, na druhou stranu produkují výrazné množství skleníkových plynů (primárně CO₂). [44]

3.4.1 Power-to-syngas

Syntézní plyn vyrobený z fosilních paliv obsahuje kontaminaci látkami (síra, dusík, ...), které musí být pro požadovanou čistotu odstraněny. V porovnání s tím je výroba z vody a oxidu uhličitého přímočařejší. Takto získaný syntézní plyn bude téměř čistý v závislosti na reaktantech a podmínkách výroby. Dodávaný oxid uhličitý je přímo redukován na oxid uhelnatý pomocí zpětné reakce přeměny vodního plynu.



Reakce probíhá při teplotě okolo 1273 K a tlaku 15 bar. K průběhu redukce a k následné produkci syntézního plynu musí být tato reakce spojena s dodáváním vodíku. V power-to-syngas se jako zdroj tohoto prvku uvažuje elektrolýza vody. Vodní elektrolýza tedy poskytuje množství vodíku, které umožňuje redukci CO₂ na oxid uhelnatý i následný vznik syntézního plynu. Reakce popsaná rovnicí (3.22) má i negativní dopad, tím je opětovný vznik vody, a tedy nižší výnos z dodávaného vodíku. Tato produkovaná voda může cyklovat mezi redukcí CO₂ a elektrolýzou vody a být opět štěpena na vodík a kyslík. [44], [45]

Vysokoteplotní ko-elektrolýza umožňuje zkombinovat redukci CO₂ (rovněž za vysoké teploty) a elektrolýzu vodní páry v jednom kroku. Tato přímá elektrochemická výroba je stále ve vývoji, jelikož jde o velmi komplikovaný proces v porovnání se SOEC elektrolýzou samotné vodní páry nebo CO₂. Při SOEC ko-elektrolýze probíhají souběžně 3 reakce: elektrolýza vody, elektrolýza CO₂ a zpětná přeměna vodního plynu. Reakce, ke kterým dochází na katodě jsou popsány rovnicemi (3.23) - (3.25). [44], [46]



Vzniklé ionty putují k anodě, na které dojde k uvolnění elektronů a vzniku molekuly kyslíku. [46]



3.5 Amoniak

Amoniak je bezbarvý plyn, toxický, lehčí než vzduch, jedná se kovalentní hydrid zásadité povahy s typickým ostrým zápachem. Bod tání amoniaku je na teplotě 195,5 K, vaří se při 239,8 K. Ke vznícení dochází při 930 K (pro porovnání vznícení methanu při 859 K). Sloučeninu lze získat jak z fosilních paliv, tak z biomasy nebo dalších obnovitelných zdrojů (FVE, vítr) s využitím přebytečné elektrické energie. Amoniak je považován za udržitelné palivo, které navíc neobsahuje uhlík, nemá tedy žádný přímý vliv na skleníkový efekt, může být syntetizován využitím procesů čistě bez vstupu uhlíku. Energetická hustota amoniaku je srovnatelná s fosilními palivy, lze ho jednoduše zkapalnit stlačením na 0,8 MPa za atmosférické teploty. K výhodám patří rovněž existující spolehlivá infrastruktura na ukládání i distribuci. [47]

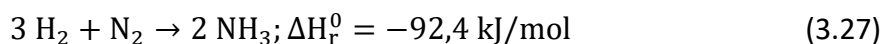
Spalování amoniaku je náročné kvůli nízké reaktivitě a vzniká při něm plynný dusík a voda. Produkce amoniaku jako nosiče obnovitelné energie a následná přeměna zpět ve vodík je energeticky náročná, infrastruktura včetně regulací na druhou stranu již existuje. Nebezpečí hrozí při vdechnutí látky, silný zápach vede ovšem k včasné detekci, plyn je navíc lehčí než vzduch, takže dochází k rychlému ředění. Meze hořlavosti amoniaku se pohybují od 18 do 28 %. [47]

Skladování NH_3 bývá běžně v ocelových nádobách. Kvůli jeho vlastnostem (toxicita, vliv na lidské zdraví) je vyžadováno bezpečné zacházení. Amoniak můžeme skladovat v bezvodém kapalném stavu nebo v pevném stavu. Pro první možnost existuje vícero využívaných podmínek, hlavně však atmosférický tlak a teplota okolo $-33\text{ }^\circ\text{C}$ (pod teplotou varu). Možnost v pevném stavu zahrnuje využití materiálů (solí), které mohou absorbovat amoniak (např. $Ca(NH_3)_8Cl_2$, $Mg(NH_3)_6Cl$) a které byly vyvinuty, aby minimalizovaly jeho zápach. Zkapalněný NH_3 lze skladovat i v běžných tlakových nádobách za okolní teploty a tlaku přibližně 0,87 MPa. [48]

3.5.1 Výroba

Amoniak se běžně vyrábí exotermickou syntézou velmi čistého vodíku (99,99 %) a dusíku při teplotě od 623,2 do 823,2 K a tlaku od 10 do 25 MPa za přítomnosti katalyzátoru, nazývanou Haber-Boschova syntéza. V roce 2018 bylo pomocí elektrolyticky získaného vodíku vyrobeno přibližně 0,5 % celkového množství vyráběného amoniaku. [47], [49]

Haber-Boschův proces bývá optimalizován pro kontinuální velkou produkci, rekonfigurace na dynamickou produkci je ale možná. Minimální vytížení může být až mezi 20 a 30 %. Do reaktoru přichází vodík a dusík ve stechiometrickém poměru 3:1. [49]



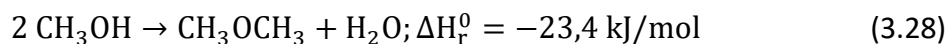
Kvůli vysoké disociační energii molekuly dusíku s trojnou vazbou musí reakce probíhat za vysokého tlaku i teploty. Dusík potřebný k výrobě amoniaku může být získáván přímo ze vzduchu adsorpcí kolísáním tlaku (PSA) a kryogenickou destilací. Účinnost power-to-ammonia se pohybuje mezi 50 a 60 %, včetně produkce dusíku i vodíku, což je nižší účinnost než běžná Haber-Boschova produkce. Důvodem tohoto jsou vyšší energetické nároky na produkci vodíku pomocí elektrolýzy vody. [48], [50]

3.6 Dimethylether

Jedná se o nejjednodušší ether se vzorcem CH_3OCH_3 . Vlastnostmi se podobá LPG (směs propanu a butanu). Na rozdíl od methanu není třeba přidávat odorant, jelikož látka má typický zápach. Bod varu dimethyletheru je na teplotě $-24,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Hustota DME je $0,661 \text{ g/cm}^3$. Díky vysokému cetanovému číslu je vhodný k využití ve vznětových motorech. Od devadesátých let bývá DME považován za možnou náhradu nafty. Jeho energetická hustota je přibližně poloviční oproti konvenční naftě. Výhodou oproti ní je ale bezpochyby snížení emisí NO_x (oxidů dusíku), uhlovodíků a oxidu uhelnatého. Při spalování nevznikají saze. Při nahrazení nafty DME motor samotný nepotřebuje úpravy, ale musí být spojen s jiným systémem skladování a dodávání paliva. To je zapříčiněno nízkým bodem varu a tím pádem i nutností skladovat DME za běžných podmínek pod tlakem. [51], [52]

3.6.1 Syntéza DME

Původně byl dimethylether vedlejším produktem při syntéze methanolu za vysokého tlaku. Poté co tento proces nahradila syntéza za nízkého tlaku, která se využívá dnes, musel být DME vyráběn cíleně. V dnešní době se DME vyrábí téměř výhradně nepřímou produkcí methanolu (3.20, 3.21) a následnou dehydratací (3.28). [53]



Výroba může probíhat také přímo ze syntézního plynu, kdy rovnice 3.21 a 3.28 probíhají simultánně. Katalyzátory při reakci (3.28) jsou pevné kyselé látky. [53]

3.7 Kyselina mravenčí

Kyselina mravenčí je považována za zajímavý a bezpečný kapalný způsob ukládání vodíku, na litr této sloučeniny ho připadá 52 g. Lze jej z kyseliny výhodně získávat za pokojové teploty. Kyselina mravenčí se běžně vyrábí ve dvoustupňovém procesu, kdy nejprve dochází k syntéze

methanolu a oxidu uhelnatého za vzniku methylesteru kyseliny mravenčí, ten je ve druhém kroku hydrolyzován na kyselinu mravenčí. [54], [55]

3.7.1 Hydrogenace CO₂

Průmyslová výroba kyseliny mravenčí vede k uvolňování velkého množství CO₂, proto se pozornost dostává možnosti vyrábět kyselinu mravenčí hydrogenací oxidu uhličitého, která by vedla ke snížení produkce tohoto skleníkového plynu. V kombinaci s tímto procesem lze obnovitelně vyrobený vodík reverzibilně ukládat do kyseliny mravenčí. Hydrogenace CO₂ v kapalném stavu nabízí lepší vlastnosti z hlediska potřebné energie, jelikož nemusí docházet k přeměně plynných reaktantů na kapalný produkt. [54]



3.8 Porovnání paliv

V předcházejících kapitolách jsem vypsál paliva vhodná pro využití v kombinaci s obnovitelnými zdroji. Základem všeho je elektrolytická výroba vodíku. Kromě vodíku samotného můžou být kombinací elektrolýzy vody s dalšími reakcemi vyráběna jiná paliva. Vodík jakožto palivo nabízí zajímavé vlastnosti. Při jeho hoření nevzniká téměř žádné znečištění, ve vodíkových člancích, nabízejících účinnost 50-60 %, jako vedlejší produkt vzniká voda. Vodík nese velké množství energie 120 MJ/kg, což je přibližně 2,75x více než uhlovodíková paliva, ovšem hustota kapalného vodíku je velmi nízká. To znamená, že, co se hmotnosti týče, vodík nese 2,6x více energie na jednotku hmotnosti než benzín, na druhou stranu se do stejného objemu vodíku vejde zhruba čtyřikrát méně energie než do benzínu, to značně komplikuje skladování. Pro uložení stejného množství energie (250 kWh) je třeba objem 500 l vodíku stlačeného na 200 bar, 128 l zemního plynu (methanu) stejného tlaku, 98 l zkapalněného vodíku, nebo pro porovnání přibližně 16 l benzínu. Rozsah hořlavosti vodíku je výrazně větší než u benzínu i methanu, toho lze využít u vodíkových motorů, které mohou pracovat efektivněji s chudší směsí než benzínové motory. 4 objemová procenta vodíku ve vzduchu tvoří hořlavou směs. [13], [14], [56]

Porovnání některých vlastností vodíku, methanu, methanolu a amoniaku jakožto paliv nabízí tabulka 1. Z tabulky je zřejmé, že vodík nabízí z těchto paliv největší výhřevnost na kilogram. Vztaženo k objemu však, díky velmi malé hustotě vodíku, vychází ostatní paliva lépe, nejlépe kapalný methanol.

Tabulka 1: Porovnání palivových vlastností vodíku, methanu, methanolu a amoniaku [47]

T=300 K; p=100 kPa	Vodík	Methan	Methanol	Amoniak
Molekulová hmotnost [g/mol]	2,016	16,04	32,04	17,03
Hustota [kg/m ³]	0,08	0,66	786	0,73
Bod varu [K]	20,2	111,6	337,8	240,15
Dynamická viskozita [10 ⁻⁵ Pa*s]	8,8	11,0	594	9,9
Výhřevnost [MJ/kg]	120,00	50,05	19,92	18,80
Výhřevnost [MJ/m ³]	9,6	33,03	15 657	13,72
Rychlost laminárního hoření [m/s]	3,51	0,38	0,36	0,07
Minimální iniciační energie [mJ]	0,011	0,280	0,140	8,000
Teplota vznícení [K]	773-850	859	712	930
Oktanové číslo	-	120	119	130
Adiabatická teplota plamene [K]	2 483	2 223	1 910	1 850
Poissonova konstanta	1,41	1,32	1,20	1,32
Podíl vodíku [hm%]	100,0	25,0	12,5	17,8

Vlastnosti syntézního plynu jsou závislé na přesném složení, tedy na poměru množství vodíku a oxidu uhelnatého a na případném obsahu dalších látek (např. oxid uhličitý). Budu-li uvažovat syngas skládající se z 50 % objemu z oxidu uhelnatého a z 50 % z vodíku, bude mít vlastnosti uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2: Vlastnosti syntézního plynu o složení 50 obj% CO a 50 obj% H₂ [57]

T=273,15 K; p=100kPa	Syngas
Podíl uhlíku [hm%]	40,0
Podíl vodíku [hm%]	6,7
Podíl kyslíku [hm%]	53,3
Molekulová hmotnost [g/mol]	15,0
Hustota [kg/m ³]	0,67
Výhřevnost [MJ/kg]	17,54

Výhřevnost [MJ/m ³]	11,65
Meze hořlavosti na vzduchu [obj%]	6,06 - 74,20
Rychlost laminárního hoření [m/s]	1,80
Teplota vznícení [K]	873-923
Adiabatická teplota plamene [K]	2 385

Molekulová hmotnost dimethyletheru je 46,07 g/mol (složení: 13,1 hm% vodíku; 34,7 hm% kyslíku; 52,2 hm% uhlíku), bod varu je -25 °C (248,15 K), hustota v kapalném stavu (při 20 °C) 660 kg/m³, viskozita v rozmezí 0,12-0,15 kg/m·s, výhřevnost 28,43 MJ/kg. DME bývá považováno za možnou náhradu nafty. Cetanové číslo DME se pohybuje nad 55, pro porovnání nafta nabízí cetanové číslo obvykle 40–55. Na druhou stranu výhřevnost nafty je vyšší než DME, proto je pro stejné množství energie potřeba více paliva. [51], [58], [59]

Kyselina mravenčí je díky kapalnému stavu za běžných podmínek schopna ve stejném objemu pojmout až tisícinásobek energie oproti vodíku. Stejně jako methanolové, systémy s kyselinou mravenčí zaostávají v energetické účinnosti za vodíkovými, uvádí se účinnost okolo 45 %, kromě toho ale stejné množství kyseliny mravenčí nese menší obsah vodíku než methan a methanol. Z kilogramu methanolu lze získat 4,19 kWh oproti 1,45 kWh z kilogramu kyseliny mravenčí. [55], [60], [61]

4 Současnost

Země po celém světě přicházejí s vodíkovými plány a podporují projekty ve prospěch dekarbonizace s využitím vodíkových technologií. Na světě je momentálně oznámeno více než 200 vodíkových projektů, nadpoloviční část tohoto množství se nachází v Evropě. Pokud budou všechny úspěšně dokončeny, investice do nich dosáhnou do roku 2030 300 miliard dolarů (necelých 6,5 bilionu korun). Jenom za rok 2020 bylo oznámeno 50 GW instalovaného výkonu v nových projektech. 41 % demonstračních projektů vzniklých od roku 2015 nabízí možnosti balancování elektrické sítě. Se snížením cen solární fotovoltaiky a větrných elektráren může do budoucna budování elektrolyzérů v místech s dobrými zdroji kromě formy ukládání elektrické energie nabízet také zajímavý zdroj vodíku pro celou škálu využití. [62]–[64]

Již fungující systémy využívají obvykle PEM a alkalické elektrolyzéry, první zmíněné jsou často preferované v kontextu rostoucího podílu obnovitelných zdrojů v celkovém mixu, díky vhodným vlastnostem jako vysoká proudová hustota, čistota plynu, kompaktnost a dynamika systému. Alkalické jsou komerčně také dostupné, ale méně flexibilní. Do roku 2030 se předpokládají srovnatelné investiční náklady těchto technologií. SOEC elektrolyzéry jsou v ranější fázi vývoje, a tudíž neexistuje mnoho projektů, které tyto využívají, a existující projekty nejsou ani zdaleka tak rozsáhlé jako u ostatních technologií. Instalovaná kapacita alkalických a PEM elektrolyzérů je srovnatelná, Chehade a kolektiv [63] uvádí k roku 2019 instalovanou kapacitu 45,7 MW v AEL a 37,5 MW v PEM systémech, oproti tomu SOEC systémy a instalovaná kapacita významně nižší 0,55 MW. Na konci ledna 2021 Air Liquide uvedli do provozu nový PEM elektrolyzér v Quebecu. S 20 MW se jedná o dosud největší systém na světě, schopný produkovat až 8,2 tun vodíku denně z obnovitelných zdrojů, čímž odpovídá rostoucí poptávce po nízkouhlíkovém vodíku v Severní Americe. Ročně by na produkci vodíku mohl systém ušetřit až 27 000 tun emisí CO₂. Společnost Air Liquide zabývající se výrobou vodíku si tímto zvýšila kapacitu o 50 %, lokalita je výhodná blízkostí Hydro Québec, tedy dodavatelem obnovitelné energie. [63], [65]

Donedávna byl největší desetimegawattový alkalický single-stack systém „Aqualizer“ v japonské Fukušimě (Fukushima Energy Research Field, FH2R) vybudovaný japonskou firmou Asahi Kasei. Tento systém je schopen alkalickou elektrolyzou produkovat 1 200 Nm³ vodíku za hodinu za využívání přebytečné elektrické energie produkované obnovitelnými zdroji. Vybudování bylo objednáno v roce 2017 firmou Toshiba Energy Systems & Solutions Corp. a elektrolyzér byl do provozu uveden v roce 2020. [66]

H2Future plant je 6MW zařízení produkující „zelený“ vodík s využitím PEM elektrolyzéro Siemens a obnovitelné elektřiny v rakouském Linzu. Produkovaný vodík je určen primárně pro potřeby tamější ocelárny, ale projekt nabízí i služby rozvodné elektrické síti. [67] V německém Mainzu se nachází další 6MW projekt s názvem Energiepark Mainz, který již od roku 2015 využívá energii z větrné elektrárny a ve třech elektrolyzérech s protonovými membránou Siemens vyrábí vodík, každý z těchto elektrolyzérů má výkon 2 MW. [68]

Projektem ve fázi stavby je REFHYNE v německé rafinérii v Porýní. Využívat by měl 10MW elektrolyzátor ITM Power a tento by pak produkovaným vodíkem zásoboval jednak rafinérii, čímž by nahradil parní reformátory, ale také by balancoval místní elektrickou síť. Elektrolyzátor má být zároveň budován tak, aby mohl do budoucna být stavebním blokem pro další elektrolyzéry až do 100 MW. Jeho stavba by měla být dokončena během roku 2021. [69] Jiný projekt by měl Siemens vybudovat do konce roku 2021 ve Wunsiedelu v severním Bavorsku s PEM elektrolyzátelem s výkonem 6 MW. Vodík, kterého bude v první fázi vyrábět 900 tun ročně, by pak měl dodávat Bavorsku a českému pohraničí. Odpadní teplo a vznikající kyslík má být využit v okolních průmyslových operacích. [70] Větší projekty než kanadský 20MW jsou v různých stádiích rozpracovanosti. Příkladem je Element Eins s kapacitou 100 MW, pro který existuje hotová feasibility study a který by měl být uveden do provozu v roce 2022. V ománském Dakmu byl oznámen projekt, který by měl pomoci k dekarbonizaci Ománu a také poskytovat vodík na prodej pro Evropu, v první fázi výstavby se počítá s instalovaným výkonem 250-500 MW s předpokladem zvětšování v dalších fázích. Lokalita je výhodná jak přítomností obnovitelných zdrojů, tak množstvím stavebních parcel. V řádech gigawattů se projekty momentálně nachází v raných fázích, největší oznámený projekt Asian Renewable Energy Hub s instalovaným výkonem 14 GW je plánován na roky 2027/2028, tento je spojený s dalším plánem na vybudování 26 GW projektu se zařízeními na výrobu zeleného amoniaku. 10GW projekt AquaVentus v Německu je plánován na rok 2035, nizozemský NorthH2 se stejným výkonem na rok 2040. Nejbližší realizaci a uvedení do provozu je čínský projekt Beijing Jingneng Inner Mongolia s instalovaným výkonem 5 GW, který se již staví a hotový by měl být ještě v roce 2021. Zařízení budované společností Beijing Jingneng by mělo produkovat 400-500 tisíc tun vodíku ročně. Helios Green Fuels Project by s elektrolyzátelem s instalovaným výkonem 4 GW měl vzniknout v Saudské Arábii a vyrábět by měl „zelený“ amoniak. První amoniak by měl být vyprodukován v roce 2025. Ve stejném roce by měl vzniknout i 3GW elektrolyzátor H2-Hub v Austrálii, který by rovněž vyráběl vodík k produkci amoniaku. Největší existující a budované elektrolyzéry s jejich instalovaným výkonem, lokací a rokem uvedení do provozu shrnuje tabulka 3. [64], [71], [72]

Tabulka 3: Největší existující a budované elektrolyzéry na výrobu vodíku

Instalovaný výkon	Elektrolyzátor	Stát	Rok spuštění
20 MW	Air Liquide	Kanada	2021
10 MW	Aqualizer	Japonsko	2020
6 MW	Energiepark Mainz	Německo	2015
6 MW	H2Future	Rakousko	2019
10 MW	REFHYNE	Německo	2021
6 MW	Wunsiedel	Rakousko	2021
100 MW	Element Eins	Německo	2022
5 GW	Beijing Jingneng Inner Mongolia	Čína	2021

4 GW	Helios Green Fuels Project	Saúdská Arábie	2025
10 GW	AquaVentus	Německo	2035
10 GW	NorthH2	Nizozemsko	2040
14 GW	Asian Renewable Energy Hub	Austrálie	2027/2028
250-500 MW	Dakm	Omán	-
4 GW	Helios Green Fuels	Saúdská Arábie	2025
3 GW	H2-Hub	Austrálie	2025

Elektrolyticky vyráběný „zelený“ vodík se potýká s vysokými náklady, ty musí být sníženy, a to velmi výrazně, aby se z něho mohla stát životaschopná alternativa ke konvenčním palivům. Důvodem je cena obnovitelné energie ze solárních a větrných elektráren a vysoká cena elektrolyzátorů. Konvenčně vyráběný vodík vychází na méně než polovinu ceny takto produkovaného vodíku. Předpokládá se však pokles cen a do roku 2030 by měl být cenově konkurenceschopný. [73]

5 Návrh systémů power-to-fuels

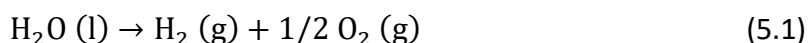
Na základě poznatků získaných v rešeršní části jsou v této kapitole představeny 2 bilanční návrhy na ukládání elektrické energie do paliv. Pro porovnání je první návrh jednotka na výrobu vodíku, power-to-hydrogen, s instalovaným výkonem přibližně 10 MW. Druhým návrhem je jednotka na výrobu amoniaku, power-to-ammonia. Návrhy jsou vytvořeny s využitím programu Microsoft Excel a nástroje Coolprop.

5.1 Power-to-hydrogen

Jak již bylo zmíněno, základním kamenem konverze elektrické energie do vodíku je elektrolyzátor. Z dostupných využívaných variant volím elektrolyzu s polymerní elektrolytickou membránou (Nafion 211), která je vhodnější k práci v kombinaci s dynamickým a přerušovaným provozem, umožňuje práci za zvýšené proudové hustoty i tlaku a relativně nízké teploty. Kompaktní design je výhodný ke spojování článků do stacků, což bude pro takto velký instalovaný výkon třeba.

5.1.1 PEM článek

Reakce štěpení vody, ke které bude v článku docházet odpovídá rovnici (5.1). Teplota bude 90 °C, proto voda do reakce vstupuje v kapalném stavu. Aby v tomto stavu voda zůstávala i za elektrolyzátor a nedocházelo k jejímu odpařování vlivem ztrátového tepla, zvýším provozní tlak na 500 kPa, při této hodnotě se její bod varu posune k teplotě 152 °C.



Slučovací entalpie vody, vodíku a kyslíku při teplotě 90 °C a tlaku 500 kPa se zjistí ze slučovací entalpie při standardní teplotě 25 °C a standardním tlaku 101,325 kPa, a rozdílu entalpií při podmínkách reakce a standardních podmínkách dle vztahu (5.2). Slučovací entalpie spočtené z tohoto vztahu jsou uvedeny v tabulce 4, spolu se standardními slučovacími entalpiemi a entalpiemi získanými s pomocí nástroje Coolprop.

$$H_{m,f} = H_{m,f}^0 + (H_m^{T,p} - H_m^{25^\circ\text{C}}) \quad (5.2)$$

Tabulka 4: Standardní slučovací entalpie, slučovací entalpie při podmínkách elektrolyzy

	Voda	Vodík	Kyslík
Standardní slučovací entalpie [kJ/kmol]	-285 800	0	0
Entalpie při 25 °C; 101,325 kPa [kJ/kmol]	1 890,17	7 926,05	8 671,99

Entalpie při 90 °C; 500 kPa [kJ/kmol]	6 798,46	9 816,21	10 575,45
Slučovací entalpie při 90 °C; 500 kPa [kJ/kmol]	-280 891,70	1 890,16	1 903,46

Celkovou reakční entalpii elektrolýzy vody pak získám z rozdílu slučovací entalpií produktů a reaktantů (v tomto případě vody) podle (5.3). Tím se dostanu k výsledné hodnotě kilomolové slučovací entalpie reakce (5.4).

$$\Delta H_{m,f} = \left(H_{m,f}^{H_2} + \frac{1}{2} H_{m,f}^{O_2} \right) - H_{m,f}^{H_2O} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{m,f} &= \left(1890,16 + \frac{1}{2} \cdot 1903,46 \right) - (-280891,70) = \\ &= 283\,733,59 \text{ kJ/kmol} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Obdobným způsobem, jakým se přepočítaly slučovací entalpie pro podmínky reakce, je třeba pro tyto podmínky přepočítat hodnoty absolutní entropie.

$$S_m = S_m^0 + (S_m^{T,p} - S_m^{25^\circ C}) \quad (5.5)$$

Tabulka 5: Absolutní entropie

	Voda	Vodík	Kyslík
Absolutní entropie při 25 °C a 101,325 kPa [kJ/kmol·K]	69,92	130,68	205,04
Entropie při 25 °C; 101,325 kPa [kJ/kmol·K]	6,6152	107,5996	205,0215
Entropie při 90 °C; 500 kPa [kJ/kmol·K]	21,4842	100,0432	197,5349
Absolutní entropie při 90 °C; 500 kPa [kJ/kmol·K]	84,7890	123,1236	197,5534

Z těchto hodnot lze vypočítat celkovou změnu entropie reakce podle (5.6) a (5.7).

$$\Delta S_m = \left(S_m^{H_2} + \frac{1}{2} S_m^{O_2} \right) - S_m^{H_2O} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= \left(123,1236 + \frac{1}{2} \cdot 197,5534 \right) - 84,7890 = \\ &= 137,1113 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Změna Gibbsovy volné energie chemické reakce (5.1) je pak rovna rozdílu změny entalpie a produkovaného tepla $Q_m = T \cdot \Delta S_m$ podle vztahu (5.8).

$$\Delta G_m = \Delta H_{m,f} - Q_m = \Delta H_{m,f} - T \cdot \Delta S_m \quad (5.8)$$

Kde ΔG_m je změna Gibbsovy volné energie, $\Delta H_{m,f}$ změna entalpie, Q_m produkované teplo, T je teplota, při které probíhá reakce, v tomto případě tedy $T = 363,15$ K, a ΔS_m je změna entropie. Po dosazení hodnot do rovnice 5.8 získávám změnu volné energie (5.9).

$$\Delta G_m = 233\,941,63 \text{ kJ/kmol} \quad (5.9)$$

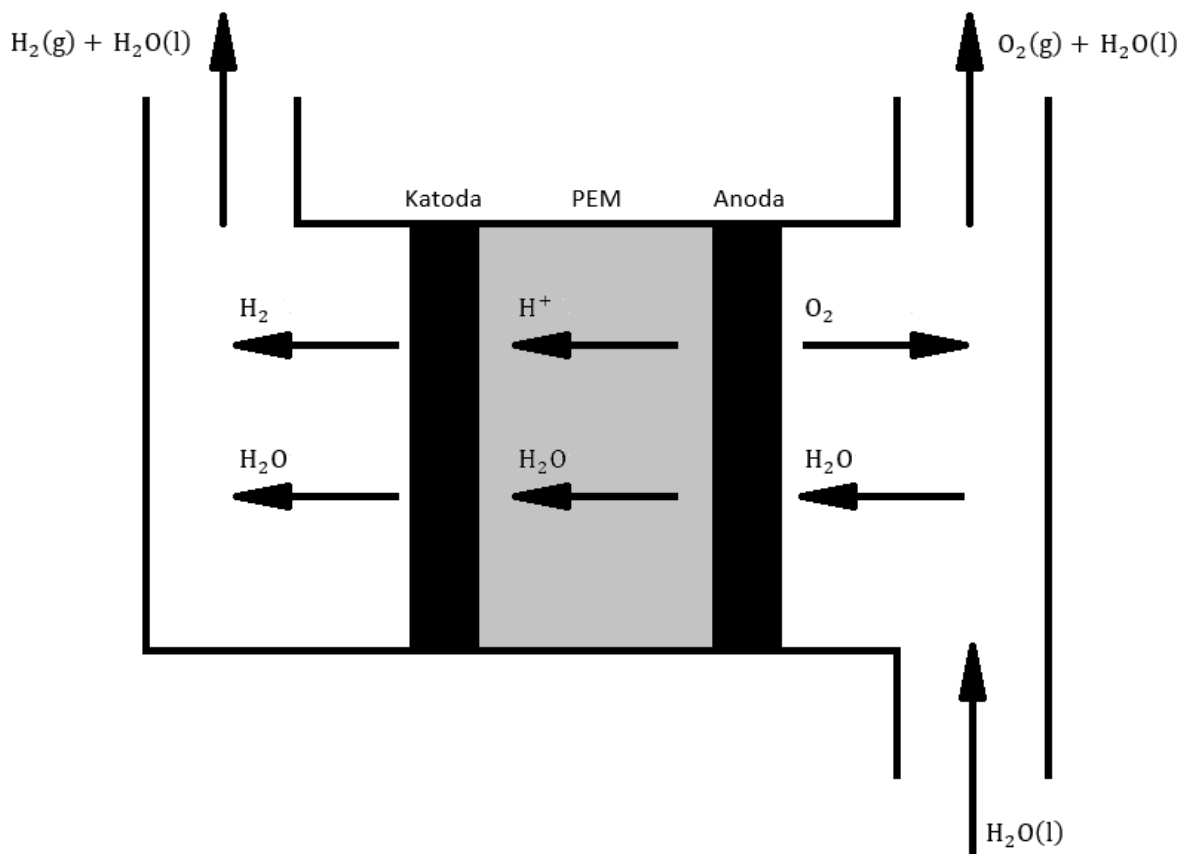
Z hodnot změny Gibbsovy volné energie a změny entalpie lze získat maximální teoretickou účinnost elektrolyzéry (5.10).

$$\eta_{EC,teor} = \frac{\Delta G_m}{\Delta H_{m,f}} \cdot 100 \% = 82,45 \% \quad (5.10)$$

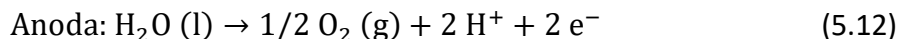
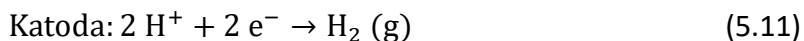
Z koncepčního a konstrukčního hlediska jsou možné koncepce PEM elektrolyzérů rozděleny dle principu přívodu vody a odvodu produktů na

- Anode liquid feed – voda je přiváděna na anodu v kapalném stavu
- Cathode liquid feed – voda je přiváděna na katodu v kapalném stavu
- Cathode vapor feed – voda je přiváděna na katodu jako pára

V této práci je vybrána varianta s přívodem kapalné vody na anodu, která je na obrázku 2. Reakce na katodě a na anodě probíhají podle rovnic (5.11) a (5.12). Kromě protonů membránou na katodu prochází i množství vody, přibližně dvojnásobek molárního množství procházejících protonů. Systém s touto variantou je sice komplikovanější v tom, že na obou elektrodách bude v produktech přítomna voda, a tedy musí docházet k její separaci, dochází při ní ale k menším ztrátám napětí. Voda po celou dobu zůstává v kapalném stavu. [74]



Obrázek 2: Schématické zobrazení PEM elektrolyzéro



Uvažovaná membrána pro články je Nafion 211 s tloušťkou $t_{mem} = 25,4 \mu\text{m}$ a minimální konduktivitou $\sigma_{mem} = 0,1 \text{ S/cm}$. Aktivní plochu jednoho článku na základě rešerše volím $A_p = 300 \text{ cm}^2$. Běžně se proudová hustota v PEM článcích pohybuje mezi 1 a 2 A/cm^2 , články navrhuji pro uvažovanou hodnotu $j = 1,5 \text{ A/cm}^2$. Z uvedených hodnot mohou spočítat proud procházející článkem (5.13). Katalytická vrstva na anodě je na bázi oxidů iridia, na katodě je katalyzátorem platina.

$$I = j \cdot A_p \quad (5.13)$$

Ze změny Gibbsovy energie a z reakční entalpie lze spočítat reverzibilní napětí, respektive termoneutrální napětí, pro navrhovaný článek podle vztahů (5.14) a (5.15). V těchto rovnicích se pod F skrývá Faradayova konstanta a pod z počet vyměňovaných elektronů, které jsou v případě rozkladu vody 2. První z těchto napětí udává minimální (ideální) potřebnou hodnotu napětí pro průběh reakce, druhé pak udává hodnotu, při které vzniká dostatek tepla a není ho již třeba reakci dodávat jiným způsobem.

$$V_{rev} = \frac{\Delta G_m}{z \cdot F} \quad (5.14)$$

$$V_{th} = \frac{\Delta H_{m,f}}{z \cdot F} \quad (5.15)$$

V neideálním (skutečném) případě je třeba rovněž uvažovat ztráty, mezi které patří hlavně ohmické a aktivační. Tyto ztráty vedou k potřebě navýšit celkové napětí v článku oproti reverzibilnímu, aby reakce proběhla. Ohmické ztráty závisí na proudové hustotě a vlastnostech membrány, spočítají se dle vztahu (5.16), ve kterém j je proudová hustota, t_{mem} tloušťka a σ_{mem} konduktivita membrány. Aktivační ztráty počítám dle vztahu (5.17), v tomto vztahu F je Faradayova konstanta, T_{PEM} teplota elektrolyzéro, R univerzální plynová konstanta, j proudová hustota, j_0 je výměnná proudová hustota, spočítaná podle (5.18), α_A a α_K jsou koeficienty přenosu náboje anody a katody. Hodnota α se pohybuje mezi 0 a 1, nejběžnější bývají hodnoty okolo 0,5, proto i já pro ně uvažuji tuto hodnotu. [75]

$$V_{ohm} = j \cdot \frac{t_{mem}}{\sigma_{mem}} \quad (5.16)$$

$$V_{akt} = \left(\frac{\alpha_A + \alpha_K}{\alpha_A \cdot \alpha_K} \right) \cdot \frac{R \cdot T_{PEM}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (5.17)$$

$$j_0 = 1,08 \cdot 10^{-17} \cdot \exp(0,086 \cdot T) \quad (5.18)$$

Celkové napětí článku pak bude součtem reverzibilního napětí a těchto ztrát (5.19). Příkon článku lze pak určit z celkového napětí a z proudu, který článkem prochází (5.20).

$$V = V_{rev} + V_{ohm} + V_{akt} \quad (5.19)$$

$$P = I \cdot V = j \cdot A_p \cdot V \quad (5.20)$$

Látkové množství produkovaného vodíku a zreagované vody určím z Faradayových zákonů elektrolýzy podle (5.21). Z látkových množství N_i lze vypočítat hmotnostní toky \dot{m}_i vynásobením molárními hmotnostmi M_i (5.22). Tabulka 6 shrnuje zvolené a vypočtené hodnoty navrhovaného článku.

$$N_{H_2,EC} = N_{H_2O,EC} = 2 \cdot N_{O_2,EC} = \frac{I}{2 \cdot F} \quad (5.21)$$

$$\dot{m}_i = N_i \cdot M_i \quad (5.22)$$

Tabulka 6: Shrnutí navrhovaných parametrů článku

Faradayova konstanta F [C/mol]	96 485
Univerzální plynová konstanta R [J/mol·K]	8,314
Molární hmotnost vody M_{H_2O} [g/mol]	18,01528
Molární hmotnost vodíku M_{H_2} [g/mol]	2,01588

Molární hmotnost kyslíku M_{O_2} [g/mol]	31,99880
Teplota elektrolyzéry T_{PEM} [K]	363,15
Tloušťka membrány t_{mem} [m]	$25,4 \cdot 10^{-6}$
Konduktivita membrány σ_{mem} [S/cm]	0,1
Proudová hustota j [A/m ²]	15 000
Aktivní plocha článku A_p [cm ²]	300
Proud procházející článkem I [A]	450
Reverzibilní napětí V_{rev} [V]	1,2123
Termoneutrální napětí V_{th} [V]	1,4704
Výměnná proudová hustota j_0 [A/m ²]	0,0003952
Koeficient přenosu náboje anody α_A	0,5
Koeficient přenosu náboje katody α_K	0,5
Ohmické ztráty V_{ohm} [V]	0,0381
Aktivační ztráty V_{akt} [V]	1,0922
Celkové napětí na článku V [V]	2,3426
Výkon článku P [W]	1 054,19
Spotřeba vody $N_{H_2O,EC}$ [mol/s]	0,002332
Spotřeba vody $\dot{m}_{H_2O,EC}$ [g/s]	0,042011
Výroba vodíku $N_{H_2,EC}$ [mol/s]	0,002332
Výroba vodíku $\dot{m}_{H_2,EC}$ [g/s]	0,004701

Energetická účinnost elektrolytického článku je dána jako poměr teoreticky potřebné energie ke skutečnému množství energie využitě k rozštěpení množství vody. Teoretická energie vychází z termodynamických kalkulací a může být definována a vycházet buď z volného napětí: $W_{t,\Delta G} = V_{rev} \cdot I \cdot \tau$, nebo z termoneutrálního napětí: $W_{t,\Delta H} = V_{th} \cdot I \cdot \tau$. S rostoucími proudovými hustotami se ale zvyšuje část elektrické práce, která se mění v teplo, a tedy se zvyšuje i potřebné napětí a tím i skutečně potřebná energie, definovaná jako $W_r = V \cdot I \cdot \tau$. Účinnost vycházející z termoneutrálního napětí bude vždy vyšší, jelikož bere v potaz i jisté množství energie, které se přemění v teplo potřebné k elektrolyze. Energetická účinnost článku definovaná reverzibilním napětím a napětím termoneutrálním je v rovnicích (5.23) a (5.24). [18]

$$\eta_{en,\Delta G} = \frac{W_{t,\Delta G}}{W_r} \cdot 100 \% = \frac{V_{rev} \cdot I \cdot \tau}{V \cdot I \cdot \tau} \cdot 100 \% = 51,75 \% \quad (5.23)$$

$$\eta_{en,\Delta H} = \frac{W_{t,\Delta H}}{W_r} \cdot 100 \% = \frac{V_{th} \cdot I \cdot \tau}{V \cdot I \cdot \tau} \cdot 100 \% = 62,76 \% \quad (5.24)$$

Celkovou účinnost získám součinem energetické účinnosti (5.23), respektive (5.24) s teoretickou účinností elektrolyzéry (5.10). Obě varianty jsou níže (5.25 a 5.26). Kromě toho lze na celkovou účinnost nahlížet pouze jako na poměr získávané a dodávané energie, to

v případě této jednotky znamená podíl výkonu ukládaného do vodíku a instalovaného výkonu článku (5.27). Výkon ukládaný do vodíku se rovná výhřevnosti produkovaného množství vodíku: $P_{out} = P_{H_2} = LHV_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2}$. Výhřevnost vodíku dle rešerše odpovídá 120 MJ/kg.

$$\eta_{\Delta G} = \eta_{EC,teor} \cdot \eta_{en,\Delta G} = 42,67 \% \quad (5.25)$$

$$\eta_{\Delta H} = \eta_{EC,teor} \cdot \eta_{en,\Delta H} = 51,75 \% \quad (5.26)$$

$$\eta = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2}}{P} \cdot 100 \% = 53,51 \% \quad (5.27)$$

5.1.2 Stack

Jeden článek má instalovaný výkon 1054,19 W a velmi malou produkci. K získání požadovaného instalovaného výkonu 10 MW bude tedy zapotřebí pospojovat dostatek článků. Tím kromě zvýšení výkonu naroste produkce. Využitím 10 000 článků vyrostे instalovaný výkon na 10,542 MW. Produkce vodíku takovým stackem se vypočítá podle (5.28). Spotřeba vody se vypočítá obdobně dle (5.29). Hmotnostní tok vyráběného kyslíku odpovídá rozdílu hmotnostního toku vody, která reaguje, a hmotnostního toku vyráběného vodíku.

$$\dot{m}_{H_2} = n_{EC} \cdot \dot{m}_{H_2,EC} = 47,01 \text{ g/s} \quad (5.28)$$

$$\dot{m}_{H_2O,used} = n_{EC} \cdot \dot{m}_{H_2O,EC} = 420,11 \text{ g/s} \quad (5.29)$$

$$\dot{m}_{O_2} = \dot{m}_{H_2O,used} - \dot{m}_{H_2} = 373,10 \text{ g/s} \quad (5.30)$$

Produkované ztrátové teplo bude odváděno produkty. Na obou výstupech, na anodě i katodě, bude kromě produktů reakce množství vody, na straně katody uvažují dvojnásobek látkového množství produkovaného vodíku, na straně anody bude spolu s vodíkem nezreagovaný zbytek vody. Kvůli separaci produktů není úplně výhodné, aby se voda měnila na páru. Z toho důvodu celý systém pracuje za zvýšeného tlaku 5 bar. Celkový hmotnostní tok vody procházející systémem je 20 kg/s, takové množství bylo zvoleno rovněž kvůli odvodu tepla. Ztrátové teplo se spočítá z instalovaného výkonu a z energetické účinnosti. Jelikož jde pouze o teplo odváděné, nikoli o to využitě, účinnost do výpočtu bude ze vztahu (5.24). Výpočet ztrátového tepla je v (5.31). Toto teplo ohřeje jak produkty, tak i zbylou vodu, která bude přítomna na obou elektrodách. Výpočet množství vody na katodě i anodě je v rovnicích (5.32) a (5.33). Pomocí programu Microsoft Excel byla vytvořena výpočtová tabulka, která zohledňuje měnící se měrné tepelné kapacity s teplotou vody, kyslíku i vodíku, ze které lze zjistit teplotu, na níž budou tyto látky odpadním teplem na výstupu ohřáté. Tato teplota T_{prod} vychází 409,92 K, tedy 136,77 °C, což při tlaku 500 kPa splňuje požadavek na kapalnou vodu, jelikož bod varu je při tomto tlaku $t_{v,H_2O}^{500kPa} = 151,83$ °C.

$$Q_z = P_{inst} \cdot (1 - \eta_{en,\Delta H}) = 3\,925,29 \text{ kW} \quad (5.31)$$

$$\dot{m}_{H_2O,K} = M_{H_2O} \cdot N_{H_2O,K} = M_{H_2O} \cdot 2 \cdot N_{H_2} = 0,84022 \text{ kg/s} \quad (5.32)$$

$$\dot{m}_{H_2O,A} = \dot{m}_{H_2O} - \dot{m}_{H_2O,K} - \dot{m}_{H_2O,used} = 18,73967 \text{ kg/s} \quad (5.33)$$

Celkový výkon ukládaný do vodíku se spočte z výhřevnosti vodíku a množství produkovaného vodíku (5.34). Přenásobením aktivní plochy počtem článků získám celkovou aktivní plochu. V tabulce 7 jsou shrnuty navrhované a vypočítané parametry celého stacku.

$$P_{H_2} = LHV_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2} = 5\,641,16 \text{ kW} \quad (5.34)$$

Tabulka 7: Parametry navrhovaného stacku

Počet článků	10 000
Instalovaný výkon P_{inst} [MW]	10,542
Tlak p [kPa]	500
Teplota elektrolyzéry T_{PEM} [K]	363,15
Aktivní plocha A_p [m ²]	300
Produkce vodíku \dot{m}_{H_2} [kg/s]	0,04701
Produkce vodíku N_{H_2} [mol/s]	23,3197
Produkce kyslíku \dot{m}_{O_2} [kg/s]	0,37310
Produkce kyslíku N_{O_2} [mol/s]	11,6598
Spotřeba vody \dot{m}_{H_2O} [kg/s]	0,42011
Spotřeba vody N_{H_2O} [mol/s]	23,3197
Výkon ukládaný ve vodíku P_{H_2} [kW]	5 641,16
Ztrátový výkon Q_z [kW]	3 925,29
Množství vody na katodě $\dot{m}_{H_2O,k}$ [kg/s]	0,84022
Množství vody na anodě $\dot{m}_{H_2O,a}$ [kg/s]	18,73967
Teplota produktů T_{prod} [K]	409,92

5.1.3 Celkový návrh

Jednotka kromě přímo elektrolyzéry musí obsahovat i další prvky, jelikož samo štěpení vody je spojeno i s dalšími fázemi, ke kterým musí dojít. Celkové schéma je na obrázku 3. V místě 0 dochází k dodávání vody do systému. Voda je brána z okolí při atmosférických podmínkách ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 101,325 \text{ kPa}$), proto musí být natlakována na 500 kPa. S uvažováním ideálního adiabatického čerpadla bude toto natlakování spojeno s ohřátím vody přibližně o 0,01 K, teplota byla určena z hodnoty tlaku a konstantní měrné entropie pomocí Coolprop. V místě 1 dochází ke smísení dodávané vody s ochlazenou vodou přicházející od katody, tato směs má již jak požadovaný tlak, tak i požadovanou teplotu 363,15 K. Před samotným elektrolyzérem, v místě 2, je voda smísená ještě s vodou opouštějící anodu, která je již zchlazena na 363,15 K. Hmotnostní tok vody po tomto smísení je 20 kg/s. Bod 3 za elektrolyzérem odpovídá stavům na anodě a na katodě, zde je teplota směsi na obou elektrodách 409,92 K. Směsi proudí k dvofázovým separátorům, v kterých dochází k oddělení plynné a kapalné složky směsi na základě velmi odlišných hustot. Separovaný vodík opouští systém v místě 8, kyslík v místě 9. Oba plyny opouštějí systém při teplotě i tlaku, které mají po opuštění elektrolyzéry, případně ochlazení či další stlačení by záleželo na jejich dalším využití.

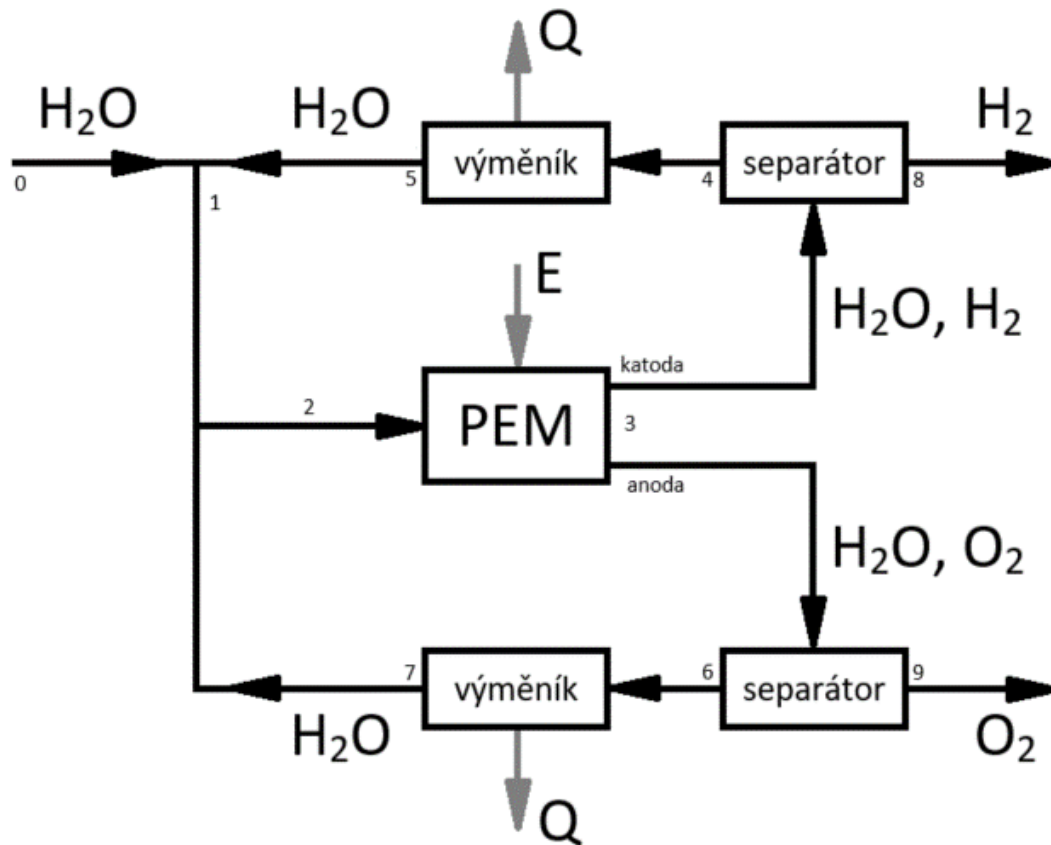
Reálně budou plynné produkty nasyceny vodní parou, toto množství výstupní vody je ve výpočtu zanedbáno.

Voda z obou separátorů proudí k výměníkům tepla k ochlazení. Na straně katody je voda izobaricky ochlazena na teplotu $T_5 = 395,65 \text{ K}$ dle (5.35), aby po smísení s vodou dodávanou systému měla směs potřebnou teplotu $363,15 \text{ K}$. Teplo, které musí být v místě 5 izobaricky odvedeno odpovídá změně entalpie (5.36). Ve výměníku 7 dochází k izobarickému zchlazení vody zpět na $363,15 \text{ K}$, to je spojeno s odvodem tepla (5.37). Termodynamické vlastnosti toků v jednotlivých místech systému jsou pro každý bod rozepsány v tabulce 8, hodnoty měrných entalpií, entropií a hustot byly na základě tlaku a teplot odečteny pomocí nástroje Coolprop.

$$T_5 = \frac{\dot{m}_1 \cdot T_1 - \dot{m}_0 \cdot T_0}{\dot{m}_5} \quad (5.35)$$

$$\dot{Q}_5 = (h_5 - h_4) \cdot \dot{m}_{H_2O,k} = -51,09 \text{ kW} \quad (5.36)$$

$$\dot{Q}_7 = (h_7 - h_6) \cdot \dot{m}_{H_2O,a} = -3\,711,36 \text{ kW} \quad (5.37)$$



Obrázek 3: Schéma jednotky na výrobu vodíku

Tabulka 8: Vlastnosti toků

Voda							
Místo	T [K]	p [Pa]	h [kJ/kg]	\dot{m} [kg/s]	s [kJ/kg·K]	ρ [kg/m ³]	\dot{V} [l/s]
Okolí	298,15	101 325	104,92	0,42011	0,3672	997,05	0,4214
0	298,16	500 000	105,32	0,42011	0,3672	997,23	0,4213
1	363,15	500 000	377,37	1,26033	1,1926	965,49	1,3054
2	363,15	500 000	377,37	20	1,1926	965,49	20,7148
PEM	363,15	500 000	377,37	20	1,1926	965,49	20,7148
3 – katoda	409,92	500 000	575,42	0,84022	1,7055	929,08	0,9044
3 – anoda	409,92	500 000	575,42	18,37967	1,7055	929,08	20,1700
4	409,92	500 000	575,42	0,84022	1,7055	929,08	0,9044
5	395,65	500 000	514,62	0,84022	1,5545	941,23	0,8927
6	409,92	500 000	575,42	18,37967	1,7055	929,08	0,9044
7	363,15	500 000	377,37	18,37967	1,1926	965,49	19,4094
Vodík							
3 – katoda	409,92	500 000	5 546,40	0,04701	51,3810	0,2950	159,3299
8	409,92	500 000	5 546,40	0,04701	51,3810	0,2950	159,3299
Kyslík							
3 – anoda	409,92	500 000	374,53	0,37310	6,2872	4,6940	79,4844
9	409,92	500 000	374,53	0,37310	6,2872	4,6940	79,4844

5.2 Power-to-ammonia

Výrobu amoniaku cestou power-to-ammonia lze rozdělit na dvě fáze. Nejprve je třeba elektrolyticky z vody vyrobit vodík, poté musí tento vodík být sloučen s dusíkem za vzniku amoniaku. Navrhovaná jednotka uvažuje štěpení vody pomocí elektrolyzáru z předchozí kapitoly.

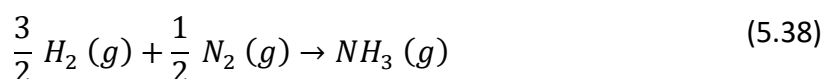
5.2.1 Syntéza amoniaku

Pro syntézu amoniaku Haber-Boschovým procesem je klíčová volba teploty a tlaku a využití katalyzátoru. Syntéza amoniaku je exotermický proces, proto by teoreticky na základě Le Chatelierova principu nízká teplota nabízela lepší výnos amoniaku, probíhala by ovšem velmi pomalu. Z tohoto důvodu musí být v praxi přistoupeno ke kompromisu, co se teploty týče, kdy výtěžek bude sice nižší, reakce však proběhne rychleji. Běžně využívaná teplota Haberova

procesu se pohybuje mezi 350 °C a 550 °C. Pro syntézu je rovněž výhodný vysoký tlak (5-25 MPa), který u exotermické reakce posouvá rovnováhu ve prospěch produktů a zároveň pozitivně ovlivňuje rychlost reakce. Katalyzátory, jež urychlují reakci, bývají na bázi železa.

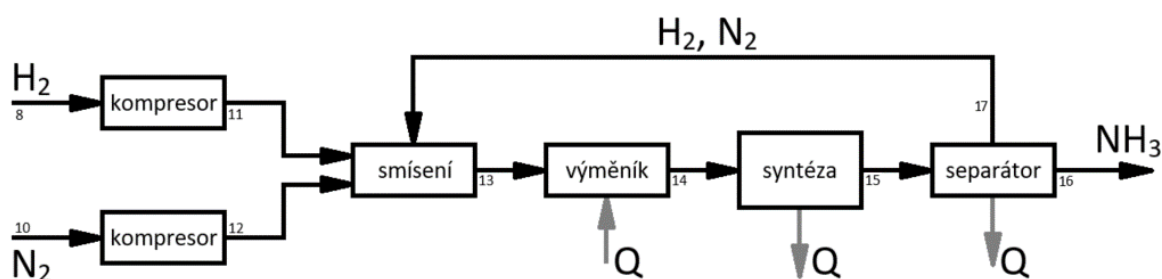
Navrhovaná syntéza amoniaku probíhá při teplotě 450 °C a tlaku 20 MPa. Vodík, potřebný reaktant k syntéze, vystupuje přímo z navrženého elektrolyzátoru, jeho teplota tedy činí 409,92 K (136,77 °C) při tlaku 500 kPa. Dusík, který může být například vedlejším produktem z průmyslu, je systému dodáván, a to při teplotě 25 °C a tlaku 101,325 kPa.

S předpokladem zreagování vodíku vytvořeného elektrolyzátoru a reakce (5.38) bude látková bilance syntézy látky vypadat tak, jak uvádí tabulka 9. Molární hmotnost dusíku je $M_{N_2} = 28,0134$ g/mol a molární hmotnost amoniaku $M_{NH_3} = 17,03052$ g/mol. Ovšem reálně bude reaktorem navíc cirkulovat množství vodíku a dusíku, z kterého amoniak nevznikne a které bude recyklováno. Toto množství nebude v chodu systému třeba doplňovat, dodáváno bude pouze množství, jež zreaguje.



Tabulka 9: Látková bilance syntézy amoniaku

	Molární tok [mol/s]	Hmotnostní tok [kg/s]
Spotřeba vodíku	23,3197	0,04701
Spotřeba dusíku	7,7732	0,21775
Výroba amoniaku	15,5465	0,26476



Obrázek 4: Haber-Boschova syntéza amoniaku

Vodík opouštějící separátor v místě 8 musí být stlačen na 20 MPa. Uvažuji adiabatickou kompresi ideálním kompresorem (tedy izoentropickou kompresí), jelikož nepřidávám ani neodebírám žádné teplo. Takovýmto stlačením dojde k výraznému snížení objemu a zvýšení teploty. S pomocí nástroje Coolprop odečtu termodynamické vlastnosti vodíku před kompresí, a následně z tlaku 20 MPa a entropie před kompresí i termodynamické vlastnosti po kompresí.

Tabulka 10 uvádí hodnoty v bodě 8 a 11. Poznámka: Při uvažování konkrétního kompresoru, který by již neměl ideální vlastnosti, by komprese izoentropická nebyla, jelikož entropie by se mohla změnit jinými vlivy okolí (např. třením).

Tabulka 10: Adiabatická komprese vodíku

Místo	T [K]	p [kPa]	h [kJ/kg]	\dot{m} [kg/s]	ρ [kg/m ³]	\dot{V} [m ³ /s]	s [kJ/kg·K]	u [kJ/kg]
8	409,92	500	5 546,4	0,04701	0,2950	0,1593	51,3810	3 851,8
11	1 152,89	20 000	16 684,2	0,04701	4,0719	0,0115	51,3810	11 772,5

V tabulce T je teplota, p tlak, h měrná entalpie, \dot{m} hmotnostní tok, ρ hustota, \dot{V} objemový tok, s měrná entropie a u měrná vnitřní energie. Hustota, entalpie, entropie a vnitřní energie vodíku v místě 8 jsou hodnoty odečtené na základě teploty a tlaku pomocí Coolprop. V místě 11 odečítám hodnoty ve vztahu k tlaku a měrné entropii. Práce vykonaná v kompresoru odpovídá změně entalpie (5.39, 5.40).

$$w_{811} = \Delta h_{811} = h_{11} - h_8 = 11\,137,8 \text{ kJ/kg} \quad (5.39)$$

$$\dot{W}_{811} = \dot{m}_{H_2} \cdot \Delta h_{811} = 523,58 \text{ kW} \quad (5.40)$$

Obdobným způsobem, jakým byl stlačen vodík, bude zvyšován i tlak dusíku s uvažováním ideálního adiabatického (izoentropického) kompresoru. Hodnoty odečtené pomocí Coolprop uvádím v tabulce. Kompresorem vykonaná práce odpovídá vztahům (5.41) a (5.42).

Tabulka 11: Adiabatická komprese dusíku

Místo	T [K]	p [kPa]	h [kJ/kg]	\dot{m} [kg/s]	ρ [kg/m ³]	\dot{V} [m ³ /s]	s [kJ/kg·K]	u [kJ/kg]
10	298,15	101,325	309,3	0,21775	1,1452	0,1901	6,8353	220,8
12	1 250,27	20 000	1 391,7	0,21775	50,9031	0,0043	6,8353	998,8

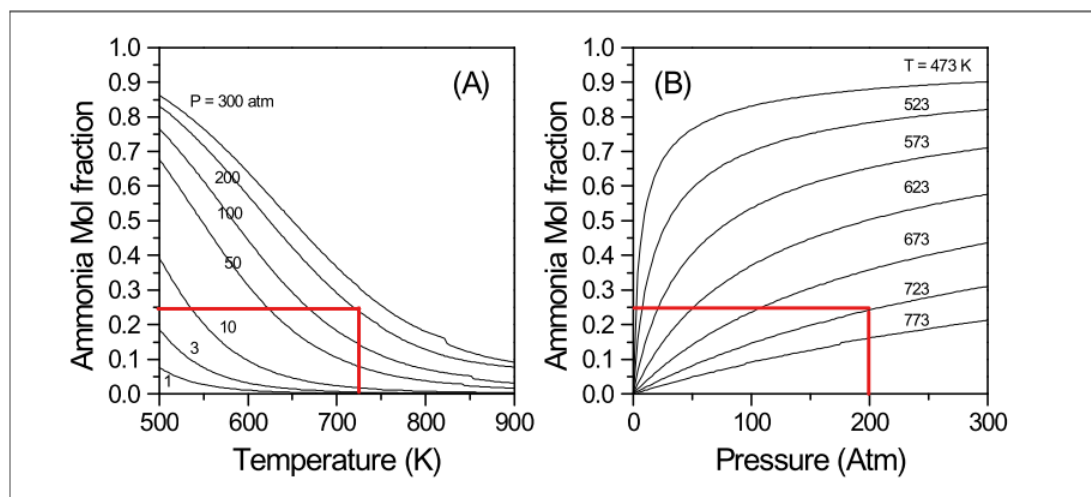
$$w_{1012} = \Delta h_{1012} = h_{12} - h_{10} = 1\,082,4 \text{ kJ/kg} \quad (5.41)$$

$$\dot{W}_{1012} = \dot{m}_{N_2} \cdot \Delta h_{1012} = 235,71 \text{ kW} \quad (5.42)$$

Oba takto stlačené plyny mají teplotu vyšší, než je teplota, při níž probíhá syntéza, k ochlazení dojde ovšem až poté, co budou oba tyto plyny smíseny spolu s recyklovanými plyny o teplotě 400 K přicházejícími od finální separace.

Při samotné Haber-Boschově syntéze dochází ke zreagování části směsi dusíku a vodíku podle reakce (5.38). Procento molárního množství reaktantů, které projde syntézou, určíme dle literatury [76] z grafu na základě teploty a tlaku (obrázek 5). Pro teplotu 450 °C a tlak 20 MPa

činí zreagované množství 25 % reaktantů, zbylých 75 % je po syntéze separováno od produkovaného amoniaku a vrací se recyklací zpět před reaktor, kde dochází ke smíšení s dodávanými plyny. Během chodu systému je možno z elektrolyzéry dodávat 23,3197 mol/s vodíku, proto budu toto množství považovat za množství, které může v navrhovaném systému zreagovat a jedná se tedy o 25 % celkového množství vodíku v systému. Během studeného startu bude k plnému výkonu tedy nutné, aby se do reaktoru dostalo potřebně velké množství.



Obrázek 5: Molární podíl amoniaku při syntéze [76]

Látková bilance samotné syntézy (obrázek 4) bude vypadat dle tabulky 12. V proudech 11 a 12 je systému dodáváno 25 % celkového množství plynů, které směřují přes místa 13 a 14 k syntéze, směs v bodě 15 obsahuje již vzniklý amoniak a zbytek vodíku a dusíku. Separaci opouští již odděleně zkapalněný amoniak a ochlazená směs plynného dusíku a vodíku.

Tabulka 12: Hmotností toky v jednotlivých uzlech syntézy

Místo	Hmotnostní tok vodíku [kg/s]	Hmotnostní tok dusíku [kg/s]	Hmotnostní tok amoniaku [kg/s]	Hmotnostní tok celkem [kg/s]
8, 11	0,04701	0	0	0,04701
10, 12	0	0,21775	0	0,21775
13	0,18804	0,87102	0	1,05906
14	0,18804	0,87102	0	1,05906
15	0,14103	0,65326	0,26476	1,05906
16	0	0	0,26476	0,26476
17	0,14103	0,65326	0	0,79429

Celkovou reakční entalpii (uvolněné teplo) reakce 5.38 zjistím ze slučovacích entalpií amoniaku, vodíku a dusíku. Slučovací entalpie při reakčních podmínkách vycházejí ze

standardních slučovací entalpií a rozdílů entalpií při těchto podmínkách a při standardních podmínkách (rovnice 5.2). V posledním řádku tabulky 13 jsou uvedeny slučovací entalpie při teplotě 450 °C a tlaku 20 MPa. Ze slučovací entalpií již pak dle vztahu (5.43) zjistím změnu entalpie při probíhající reakci (5.44).

Tabulka 13: Standardní slučovací entalpie, slučovací entalpie při podmínkách reakce

	Vodík	Dusík	Amoniak
Standardní slučovací entalpie [kJ/kmol]	0	0	-46 190
Entalpie při 25 °C; 101,325 kPa [kJ/kmol]	7 926,05	8 663,62	28 820,70
Entalpie při 450 °C; 20 MPa [kJ/kmol]	20 696,51	21 525,75	44 896,97
Slučovací entalpie při 450 °C; 20 MPa [kJ/kmol]	12 770,46	12 882,13	-30 113,73

$$\Delta H_{m,f} = H_{m,f}^{NH_3} - \left(\frac{3}{2} \cdot H_{m,f}^{H_2} + \frac{1}{2} \cdot H_{m,f}^{N_2} \right) \quad (5.43)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{m,f} &= -30\,113,73 - \left(\frac{3}{2} \cdot 12\,770,46 + \frac{1}{2} \cdot 12\,882,13 \right) = & (5.44) \\ &= -55\,710,48 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

Po syntéze (tok v místě 15) je vzniklý amoniak součástí směsi spolu s dusíkem a vodíkem, proto musí být ze směsi oddělen. K tomu dochází ochlazením směsi dostatečně k tomu, aby amoniak zkapalněl. Kritický bod amoniaku je na teplotě 405,5 K a tlaku 11,3 kPa, proto musí ke zkapalnění dojít k ochlazení pod tuto teplotu. Uvažuji izobarické zchlazení na teplotu 400 K. Z výměníku odchází kapalný amoniak o teplotě 400 K jedním proudem a plynná směs dusíku s vodíkem o stejné teplotě druhým proudem. V tabulce 14 jsou proudy 15, 16 a 17 popsány jejich měrnými entalpiemi, hmotnostní toky jsou uvedeny výše. Při izobarickém ochlazení odpovídá odebrané teplo změnám entalpií všech tří ochlazovaných látek (5.45). Reálně by kvůli parciálním tlakům nedošlo ke zkapalnění veškerého amoniaku a část by ho zůstala v plynech, i tento amoniak je ale v tomto modelu uvažován mezi zkapalněnými produkty.

Tabulka 14: Izobarické ochlazení směsi

Místo	T [K]	h^{NH_3} [kJ/kg]	h^{H_2} [kJ/kg]	h^{N_2} [kJ/kg]
15	723,15	2 636,27	10 266,74	769,12
16, 17	400,00	995,37	5 532,63	401,73

$$\dot{Q}_{15} = \dot{m}_{NH_3} \cdot (h_{16}^{NH_3} - h_{15}^{NH_3}) + \dot{m}_{H_2} \cdot (h_{17}^{H_2} - h_{15}^{H_2}) + \quad (5.45)$$

$$+\dot{m}_{O_2} \cdot (h_{17}^{O_2} - h_{15}^{O_2}) = -1\,342,10 \text{ kW}$$

Ochlazená směs plynů míří zpět před syntézu do místa 13, kde dochází k jejich smísení s vodíkem o teplotě $T_{11} = 1\,152,89 \text{ K}$ a dusíkem o teplotě $T_{12} = 1\,250,27 \text{ K}$. Výsledná teplota směsi T_{13} se vypočte vztahem (5.46). Odečtené hodnoty měrných tepelných kapacit pro plyny o dané teplotě a tlaku jsou vypsány v tabulce 15.

Tabulka 15: Měrné tepelné kapacity plynů odpovídající teplotám

Dodávaný vodík		Dodávaný dusík		Recyklovaný vodík		Recyklovaný dusík	
T_{11} [K]	c_{P11} [kJ/kg·K]	T_{12} [K]	c_{P12} [kJ/kg·K]	T_{17} [K]	c_{P,H_2} [kJ/kg·K]	T_{17} [K]	c_{P,N_2} [kJ/kg·K]
1 152,89	15,2795	1 250,27	1,2218	400	14,6969	400	1,1749

$$T_{13} = \frac{\dot{m}_{11} \cdot c_{P11} \cdot T_{11} + \dot{m}_{12} \cdot c_{P12} \cdot T_{12} + (\dot{m}_{17}^{H_2} \cdot c_P^{H_2} + \dot{m}_{17}^{N_2} \cdot c_P^{N_2}) \cdot T_{17}}{\dot{m}_{11} \cdot c_{P11} + \dot{m}_{12} \cdot c_{P12} + \dot{m}_{17}^{H_2} \cdot c_P^{H_2} + \dot{m}_{17}^{N_2} \cdot c_P^{N_2}} \quad (5.46)$$

$$= 600,55 \text{ K}$$

Teplota T_{13} zatím stále neodpovídá požadované teplotě, proto je třeba mezi smísení a samotný reaktor zařadit ještě výměník tepla, ve kterém dojde k ohřátí na požadovanou teplotu $T_{14} = 723,15 \text{ K}$. Teplo potřebné k tomuto ohřátí je získáváno rekuperací tepla odvedeného při chlazení směsi za reaktorem. Opět jde o proces za konstantního tlaku, a proto potřebné dodávané teplo odpovídá změně entalpií (rovnice 5.47). Měrné entalpie plynů před a za výměníkem jsou uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16: Ohřátí směsi na 450 °C

Místo	T [K]	h^{H_2} [kJ/kg]	h^{N_2} [kJ/kg]
13	600,55	8 470,68	630,37
14	723,15	10 266,74	769,12

$$\dot{Q}_{13} = \dot{m}_{13}^{H_2} \cdot (h_{14}^{H_2} - h_{13}^{H_2}) + \dot{m}_{13}^{N_2} \cdot (h_{14}^{N_2} - h_{13}^{N_2}) = 458,58 \text{ kW} \quad (5.47)$$

Energetickou účinnost syntézy lze určit prostým poměrem výkonu uloženého v produkovaném amoniaku a výkonu uloženého v dodávaném vodíku. Tyto výkony jsou určeny výhřevnostmi a hmotnostními toky. Výkon uložený ve vodíku spočítaný vztahem (5.34) je $P_{H_2} = 5641,16 \text{ kW}$. Výhřevnost má amoniak na základě rešerše $LHV_{NH_3} = 18\,800 \text{ kJ/kg}$, výkon do něho ukládaný se spočítá dle (5.48). Účinnost se pak spočte podle (5.49). Druhá možnost výpočtu, která bude v tomto případě pravděpodobně přesnější, se vypočte z výkonu

uloženého ve vodíku a tepla uvolňovaného při syntéze $Q_{HB} = \Delta H_{m,f} \cdot \frac{\dot{m}_{NH_3}}{M_{NH_3}} = -866,10 \text{ kW}$, jak uvádí rovnice (5.50).

$$P_{NH_3} = LHV_{NH_3} \cdot \dot{m}_{NH_3} = 4\,977,57 \text{ kW} \quad (5.48)$$

$$\eta_{HB} = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}} \cdot 100 \% = 88,23 \% \quad (5.49)$$

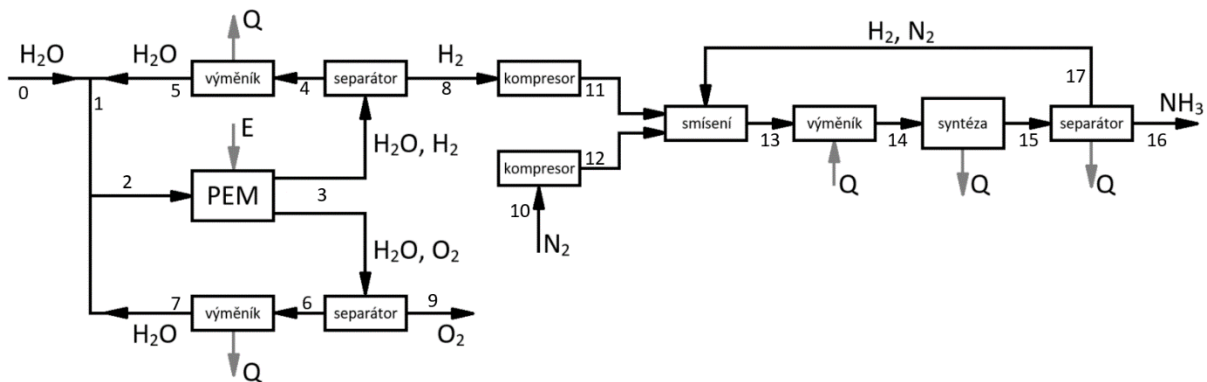
$$\eta_{HB2} = \frac{P_{H_2} - |Q_{HB}|}{P_{H_2}} \cdot 100 \% = 84,65 \% \quad (5.50)$$

5.2.2 Celkový návrh

Celkový systém tedy sestává z elektrolyzáru s polymerovou membránou popsaného v kapitole 5.1 a z reaktoru na syntézu amoniaku z předchozí kapitoly. Kompletní schéma návrhu je vyobrazeno na obrázku 6. V tabulce 17 jsou rozepsány hmotnostní toky, teploty a tlaky ve všech číslovaných místech. Další tabulka 18 shrnuje toky energií v označených místech a teplotu, na které do systému vstupují nebo jej opouští. Teplo odváděné ze syntézy amoniaku je příhodné vysokou teplotou, v samotném systému pro něho využití není, lze ho však odvádět a využít jinde. Účinnost celého návrhu se vypočte jako součin účinností obou dílčích systémů. Celková účinnost s uvažováním účinností elektrolyzáru $\eta_{\Delta G}$ podle (5.25) a $\eta_{\Delta H}$ podle (5.26) bude odpovídat vztahu (5.51), respektive (5.52).

$$\eta_{celk} = \eta_{\Delta G} \cdot \eta_{HB} = 36,11 \% \quad (5.51)$$

$$\eta_{celk} = \eta_{\Delta H} \cdot \eta_{HB} = 43,80 \% \quad (5.52)$$



Obrázek 6: Schéma jednotky na výrobu amoniaku

Tabulka 17: Složení hmotnostních toků

Místo	\dot{m}_{H_2O} [kg/s]	\dot{m}_{H_2} [kg/s]	\dot{m}_{O_2} [kg/s]	\dot{m}_{N_2} [kg/s]	\dot{m}_{NH_3} [kg/s]	T [K]	p [kPa]
0	0,42011	0	0	0	0	298,16	500
1	1,26033	0	0	0	0	363,15	500
2	20	0	0	0	0	363,15	500

3	-							
katoda	0,84022	0,04701	0	0	0	409,92	500	
3	-							
anoda	18,73967	0	0,37310	0	0	409,92	500	
4	0,84022	0	0	0	0	409,92	500	
5	0,84022	0	0	0	0	395,35	500	
6	18,73967	0	0	0	0	409,92	500	
7	18,73967	0	0	0	0	363,15	500	
8	0	0,04701	0	0	0	409,92	500	
9	0	0	0,37310	0	0	409,92	500	
10	0	0	0	0,21775	0	298,15	101,325	
11	0	0,04701	0	0	0	1 152,89	20 000	
12	0	0	0	0,21775	0	1 250,27	20 000	
13	0	0,18804	0	0,87102	0	600,55	20 000	
14	0	0,18804	0	0,87102	0	723,15	20 000	
15	0	0,14103	0	0,65326	0,26476	723,15	20 000	
16	0	0	0	0	0,26476	400,00	20 000	
17	0	0,14103	0	0,65326	0	400,00	20 000	

Tabulka 18: Toky energií

Místo	\dot{Q} [kW]	T [K]	Význam
PEM	10 541,87	363,15	Elektrická energie dodávaná elektrolyzáru
5	-51,09	409,92	Teplo odváděné výměníkem na straně katody
7	-3 711,36	409,92	Teplo odváděné výměníkem na straně anody
14	458,58	600,55	Teplo, které je nutno dodávat plynům před syntézou amoniaku
15	-866,10	723,15	Teplo uvolňované při syntéze amoniaku
16, 17	-240,00	723,15	Teplo odebírané při separaci amoniaku

5.3 Porovnání návrhů

Systém na produkování vodíku je technicky jednodušší. Skládá se pouze z elektrolyzáru, separátorů a výměníků tepla. Instalovaný výkon a s ním spojená produkce ztrátového tepla, které z elektrod odchází spolu s produkty, je dostačující k pokrytí energetických požadavků systému i z hlediska tepla. PEM elektrolyzáru pracuje za relativně nízkých teplot a umožňuje chod i za lehce zvýšeného tlaku. Nízká teplota a nepříliš vysoký tlak v rámci celého systému jsou výhodné z technického hlediska, jelikož vysoká teplota i tlak bývají spojeny se značnými nároky na materiály a technická provedení. V tomto ohledu vypadá návrh na vodík výhodně, teplota v celém systému nepřekročí 137 °C a tlak se drží konstantně na 500 kPa. Systém na amoniak je komplikovanější, zahrnuje totiž kromě produkce vodíku ještě kompresory, reaktor

na Haber-Boschovu syntézu a další výměník tepla. Syntéza amoniaku je nicméně již dobře zvládnutý proces. Tlaky i teploty v systému na syntézu amoniaku jsou výrazně vyšší, to přináší větší požadavky na technické provedení, aby systém tyto podmínky vydržel. Tlak, na který musí být plyny před syntézou stlačeny, je 20 MPa, adiabatická komprese na tuto hodnotu ohřeje plyny na 977 °C v případě dusíku a 880 °C v případě vodíku. Po smísení těchto proudů s proudem opouštějícím finální separátor má směs teplotu 327 °C, což není dostatečná teplota k syntéze, a proto musí být směsi dodáno ještě 458,58 kW tepla, čímž se plyny ohřejí na 450 °C. Toto teplo je však získáváno rekuperací tepla z výměníků v systému.

Ukládání do vodíku je ve vztahu k hmotnosti zajímavé, ale vztaženo k objemu velmi nevýhodné, ač při teplotě 137 °C a tlaku 500 kPa, tedy podmínkách, při kterých vodík opouští systém, bude výhřevnost na metr krychlový 35,4 MJ/m³, což je zhruba trojnásobek hodnoty za standardních podmínek. Amoniak ani zdaleka nenabízí tak vysokou výhřevnost ve vztahu k hmotnosti, na metr krychlový kapalného amoniaku, který vychází ze systému (teplota 126,85 °C, tlak 20 MPa), však připadá 8 239,8 MJ/m³. Objemový tok produkovaného plynného vodíku (za podmínek opouštění systému) je 159,3 l/s, oproti tomu je 0,604 l/s kapalného amoniaku z druhého návrhu objem velmi malý. Z hlediska dalšího ukládání paliva bude tedy amoniak lepší variantou, to je spojeno i s tím, že za standardních podmínek se sice jedná o plyn, ke zkapalnění však stačí zvýšit tlak na hodnotu 0,8 MPa.

Účinnost samotné elektrolýzy vody je vyšší než účinnost celého power-to-ammonia systému. Důvodem tohoto rozdílu jsou tepelné ztráty při exotermické syntéze. Takovouto nevýhodou nižší účinnosti trpí power-to-fuels systémy, které za výrobu vodíku řadí další proces. Z instalovaného výkonu elektrolyzérů 10,542 MW získáváme v prvním systému výkon ukládaný do vodíku 5,641 MW, v druhém systému je to výkon 4,978 MW ukládaný do amoniaku.

Prostá produkce vodíku elektrolýzou vody bude jednodušší, jelikož jediným reaktorem v systému je elektrolyzér, kterému je dodána energie a voda za vzniku paliva a vedlejších produktů – kyslíku a tepla. Oproti tomu při produkci amoniaku musí proběhnout postupně dvě reakce ve dvou různých reaktorech za velmi odlišných podmínek, kromě toho je třeba systému dodat další reaktant – dusík, který musí být rovněž připraven. Vedlejší produkty vedle paliva jsou také kyslík a teplo, tepla je však odváděno víc. I podmínky, při kterých dochází k syntéze, jsou extrémnější než v případě elektrolýzy. Tabulka 19 nabízí porovnání obou systémů z hlediska spotřeby, produkce a celkové účinnosti.

Elektrolytická produkce vodíku se stále potýká s vysokými cenami v porovnání s vodíkem získávaným jinými způsoby. Amoniak se setkává stejným problémem, v porovnání s konvenčně vyráběným vychází „zelený“ amoniak zhruba na trojnásobek. [77] Transportovat amoniak je oproti vodíku, díky jeho vlastnostem a existující infrastruktuře, mnohem levnější. Navíc, vztaženo na jednotku energie, vychází výroba amoniaku jen přibližně o 10 % draž než výroba vodíku. Amoniak by tedy mohl být oním prvním krokem k ekonomice obnovitelného

vodíku. Největší položkou v cenách takto produkovaného vodíku i amoniaku jsou ceny obnovitelné energie a cena elektrolyzátoru, která je stále značná. [78]

Elektrolyzátor s tak vysokým instalovaným výkonem jako 10 MW a větším produkující vodík již v několika exemplářích ve světě vyrostly a jsou v provozu (Air Liquide, Asahi Kasei) a další jsou v různé fázi rozpracovanosti. Tento způsob výroby vodíku se tedy již praktikuje, přesto jde jen přibližně o 4 % celkové produkce plynu. Amoniak se z takto vyráběného vodíku vyrábí minimálně, jde cca o 0,5 % celosvětově produkovaného amoniaku. Kromě mnoha plánovaných elektrolyzátorů na výrobu vodíku již však vznikají i plány na propojení těchto elektrolyzátorů s výrobou „zeleného“ amoniaku, a to i v řádech GW instalovaného výkonu, předpokládá se, že první z těchto velkých projektů by amoniak mohly produkovat někdy kolem roku 2025. [19], [47], [64]

Tabulka 19: Srovnání obou návrhů

	Power-to-hydrogen	Power-to-ammonia
Spotřeba		
Voda	0,42011 kg/s	0,42011 kg/s
Dusík	0	0,21775 kg/s
Elektrická energie	10 541,87 kW	10 541,87 kW
Teplo	0	458,58 kW
Produkce		
Vodík	0,04701 kg/s	0
Amoniak	0	0,26476 kg/s
Kyslík	0,37310 kg/s	0,37310 kg/s
Teplo (odebírané ve výměnících)	3 762,45 kW	4 868,55 kW
Výkon ukládaný do paliva	5 641 kW	4 978 kW
Objemový tok vyráběného paliva	159,33 l/s	0,6041 l/s
Celková účinnost systému	51,75 %	43,80 %

6 Závěr

Kombinace výroby elektrické energie z obnovitelných zdrojů s její akumulací se dostává stále více do popředí zájmu, hlavně z důvodu rostoucího podílu produkce těmito zdroji. Využití konverze do paliv nabízí zajímavý pohled právě na toto ukládání. Využitím elektrolyzérů o dostatečném instalovaném výkonu lze do paliv uložit i značné množství energie.

Budování takových elektrolyzérů na výrobu vodíku je v začátcích, probíhá však po celém světě, a to poměrně rychle. V roce 2020 vznikl největší elektrolyzér, alkalický „Aqualizer“, o instalovaném výkonu 10 MW v japonské Fukušimě, na začátku roku 2021 byl otevřen v Kanadě 20 MW systém využívající PEM, který je schopen produkovat 8,2 tun vodíku denně, což odpovídá přibližně 984 MJ uložené energie ve vodíku. [65]. Dosud největší evropský projekt REFHYNE o výkonu 10 MW roste v Německu, s plánovaným dokončením letos. Výkonem by překonal zatím největší elektrolyzéry v Evropě o výkonech 6 MW v Linzu a v Mainzu. Navíc nové a stále větší projekty jsou oznamovány, ke konci roku 2020 bylo jen v nově oznámených projektech 50 GW instalovaného výkonu. Zatím největší plánovaný projekt by měl mezi lety 2027-2028 vyrůst v Austrálii s ambiciózním instalovaným výkonem 14 GW. Hlavním nedostatkem vodíku i amoniaku vyráběných elektrolyzou vody je cena. Předpokládá se však, že do roku 2030 by mohly tyto částky, spojené s cenou elektrolyzérů a obnovitelné energie, klesnout dostatečně nízko na to, aby byly takto produkované látky konkurenceschopné. Ceny konvenčně vyráběného vodíku i amoniaku jsou momentálně stále výrazně nižší, na rozdíl od nich však ceny jejich „zelených“ variant mají stále potenciál výrazně klesat.

Možností, jak s elektrolyticky vyrobeným vodíkem dále nakládat, existuje nepřeberné množství. Vodík samotný má výtečné palivové vlastnosti, až na jednu. Tou je velmi nízká hustota a s tím spojený velký objem. Proto je jeho skladování poměrně komplikované. V plynném stavu musí být vodík skladován pod značným tlakem (35-70 MPa) v tlakových nádobách či podzemních kavernách. Skladování v kapalném stavu je spojeno s ochlazením na extrémně nízkou teplotu, což z něho dělá energeticky velmi náročný způsob skladování. Variantou je skladování vodíku do pevných látek pomocí fyzisorpce nebo chemisorpce, například do kovových hydridů, což je metoda skladování vodíku, která se momentálně zkoumá. Rozšíříme-li myšlenku ukládání vodíku jako paliva o něco víc, lze také vodík chemicky přeměnit na jiné palivo. A to sice na takové, které nebude mít tak vysokou výhřevnost vztahenou na jednotku hmotnosti, ale vyřeší problém s malou hustotou vodíku a jeho velkými objemy.

Variant, jaké palivo zvolit, máme poměrně hodně. Nejtypičtější takové palivo je jistě methan, který sám o sobě tvoří většinu zemního plynu (uvádí se 70-90 %) a lze ho tedy v podstatě neomezeně vtlačet do již existující sítě zemního plynu. Hustota methanu je za standardních podmínek zhruba 8,25x větší než hustota vodíku a, ač je jeho výhřevnost ve vztahu k hmotnosti za stejných podmínek méně než poloviční, na uložení stejného množství energie bude postačovat cca třetina objemu. Kapalný methanol s o několik řádů vyšší hustotou

pak na uložení stejného množství energie za standardních podmínek využije jen malý zlomek tohoto objemu. Syntézní plyn a amoniak, kterému jsem v této práci věnoval více pozornosti, v plynném stavu nabízejí velmi podobné vlastnosti, co do hustoty, hmotnosti i výhřevnosti. Vysoká teplota varu amoniaku, okolo $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ za atmosférického tlaku, však umožňuje jeho skladování za zvýšeného tlaku (0,87 MPa) v kapalném stavu při standardní teplotě. K dalším vhodným palivům patří dimethylether (DME) či kyselina mravenčí. První zmíněná látka je za standardních podmínek plyn, bod varu má ale vysoko na teplotě $-24,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, lehkým zvýšením tlaku ji tedy lze za standardní teploty skladovat v kapalném stavu. Naproti tomu nejjednodušší karboxylová kyselina, kyselina mravenčí, je již za standardních podmínek kapalná. Obě látky za standardní teploty v kapalném stavu nabízejí velmi vysoké hustoty (DME 660 kg/m^3 , kyselina mravenčí $1\,220\text{ kg/m}^3$) a poměrně velký obsah vodíku.

V této práci jsem se nejprve zaměřil na bilanční návrh elektrolyzáru o instalovaném výkonu 10,5 MW, který využívá PEM článků. Systému musí být dodáváno 0,420 kg/s vody, celkem jí však v systému cirkuluje 20 kg/s. S účinností 51,75 % (účinnost uvažuje využití části ztrátového tepla pro chod reakce) vyrábí za teploty $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 500 kPa 0,047 kg/s vodíku, to v přepočtu na ukládaný výkon znamená 5 641,16 kW ve vodíku. Kromě vodíku dochází k výrobě 0,373 kg/s kyslíku, který následně může být prodáván a dále využíván v průmyslu. Ze dvou výměníků tepla zařazených v okruhu na odvod ztrátového tepla z vody opouští systém výkon 51 kW a 3 711 kW, které, ač pro ně v samotném systému není dalšího využití, mohou být odvedeny a využity jinde. Za podmínek, v kterých systém opouští (500 kPa, $137\text{ }^{\circ}\text{C}$), má vodík vyšší hustotu než za standardních podmínek, objemový tok produkovaného vodíku tedy činí 159,3 l/s. Na základě dalšího využití by následně docházelo k dalšímu stlačení, chlazení apod.

V druhém návrhu na ukládání elektrické energie do amoniaku toto další využití znamená syntézu amoniaku. Proto však musí dojít k dalšímu stlačení na 20 MPa. Kromě vodíku musí být zajištěn přísun dostatečného množství (třetiny molárního toku vodíku) dusíku, dusík musí být rovněž stlačen na 20 MPa, po smíchání těchto dvou plynů s recyklovanou reaktor opouštějící směsí musí dojít ještě k ohřátí, jelikož přicházející recyklovaná směs má nízkou teplotu. Teplo potřebné k tomuto ohřátí činí 458,58 kW. Samotná syntéza tedy probíhá za tlaku 20 MPa a teploty $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, která je do jisté míry kompromisem mezi rychlostí reakce a výnosem amoniaku. Celkový systém skýtá účinnost 43,80 % s uvažováním ideálních adiabatických kompresorů na stlačení vodíku i dusíku. Systém využívá hmotnostního toku vodíku 0,047 kg/s opouštějícího elektrolyzáru, k tomu musí být dodáváno 0,218 kg/s dusíku, aby mohlo docházet k zreagování dodávaného vodíku. Celkově systémem prochází čtyřnásobné množství těchto hmotnostních toků, tři čtvrtiny ovšem nezreagují a dochází k jejich recyklaci. Po zchlazení na teplotu 400 K ($126,85\text{ }^{\circ}\text{C}$), která je nutná ke zkapalnění amoniaku a tím pádem i jeho oddělení od zbývajících plynů, opouští systém 0,265 kg/s kapalného amoniaku stlačeného na 20 MPa o teplotě 400 K. Přepočítáním z hmotnostního toku a výhřevnosti získáváme výkon ukládaný v amoniaku 4 977,57 kW.

7 Zdroje

- [1] International Energy Agency, “World Energy Outlook 2020 – Analysis - IEA,” *World Energy Outlook 2020 - Event - IEA*, 2020, Accessed: Nov. 09, 2020. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>.
- [2] European Commission, “2030 climate & energy framework,” *Climate strategies & targets*, 2020. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en (accessed Nov. 09, 2020).
- [3] A. G. Ter-Gazarian, *Energy Storage for Power Systems*, 3rd ed. The Institution of Engineering and Technology, 2020.
- [4] M. Götz *et al.*, “Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review,” *Renew. Energy*, vol. 85, pp. 1371–1390, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [5] IRENA, *Innovation landscape for a renewable-powered future: Solutions to integrate variable renewables*. 2019.
- [6] F. Díaz-González, A. Sumper, and O. Gomis-Bellmunt, *Energy Storage in Power Systems*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2016.
- [7] M. Sterner and I. Stadler, *Handbook of Energy Storage : Demand, Technologies, Integration*. Berlin: Springer Berlin / Heidelberg, 2019.
- [8] “Hydrogen - A sustainable carrier - Scientific Figure on Researchgate.” https://www.researchgate.net/figure/Comparison-of-key-type-energy-storage-technologies-in-sense-of-storage-capacity-and_fig1_312870399/actions#reference (accessed May 23, 2021).
- [9] International Hydropower Association, “Pumped storage hydropower,” 2020. <https://www.hydropower.org/factsheets/pumped-storage> (accessed May 22, 2021).
- [10] S. Ould Amrouche, D. Rekioua, T. Rekioua, and S. Bacha, “Overview of energy storage in renewable energy systems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 45, pp. 20914–20927, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.243.
- [11] M. Aneke and M. Wang, “Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review,” *Applied Energy*, vol. 179. Elsevier Ltd, pp. 350–377, Oct. 01, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.06.097.
- [12] O. Dumont, G. F. Frate, A. Pillai, S. Lecompte, M. De paepe, and V. Lemort, “Carnot battery technology: A state-of-the-art review,” *J. Energy Storage*, vol. 32, p. 101756, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101756.
- [13] M. Boudellal, *Power-to-Gas: Renewable Hydrogen Economy for the Energy Transition*. De Gruyter, Inc., 2018.
- [14] V. K. Singh, “Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel,” *J. Mech. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 63–68, 2015, Accessed: Nov. 02, 2020. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/279502814_FUNDAMENTALS_AND_USE_OF_HYDROGEN_AS_A_FUEL.
- [15] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, and O. M. Popoola, “Hydrogen energy, economy

- and storage: Review and recommendation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 15072–15086, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [16] R. Yukesh Kannah *et al.*, "Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review," *Bioresource Technology*, vol. 319. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124175.
- [17] D. Gielen, E. Taibi, and R. Miranda, *HYDROGEN: A RENEWABLE ENERGY PERSPECTIVE*. 2019.
- [18] P. Millet, "Fundamentals of Water Electrolysis," in *Hydrogen Production: By Electrolysis*, no. 2015, A. Godula-Jopek, Ed. ProQuest Ebook Central, 2015, pp. 33–62.
- [19] A. Godula-Jopek, *Hydrogen Production: By Electrolysis*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2015.
- [20] K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, 2010, doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [21] P. Millet, "PEM Water Electrolysis," in *Hydrogen Production: By Electrolysis*, no. 2015, A. Godula-Jopek, Ed. ProQuest Ebook Central, 2015, pp. 63–116.
- [22] Á. Hernández-Gómez, V. Ramirez, and D. Guilbert, "Investigation of PEM electrolyzer modeling: Electrical domain, efficiency, and specific energy consumption," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 29, pp. 14625–14639, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.195.
- [23] A. Buttler and H. Spliethoff, "Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82. Elsevier Ltd, pp. 2440–2454, Feb. 01, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.003.
- [24] M. Ni, M. K. H. Leung, and D. Y. C. Leung, "Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2337–2354, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.048.
- [25] L. Wang *et al.*, "Power-to-fuels via solid-oxide electrolyzer: Operating window and techno-economics," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 110, pp. 174–187, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.04.071.
- [26] G. Schiller *et al.*, "Solar heat integrated solid oxide steam electrolysis for highly efficient hydrogen production," *J. Power Sources*, vol. 416, no. December 2018, pp. 72–78, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.01.059.
- [27] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67. Elsevier Ltd, pp. 597–611, Jan. 01, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [28] D. Çelik and M. Yıldız, "Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 36, pp. 23395–23401, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.104.
- [29] S. Sengodan *et al.*, "Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for

- hydrogen production and fuel cell applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82. Elsevier Ltd, pp. 761–780, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.071.
- [30] R. Tarkowski, "Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 105, no. February 2017, pp. 86–94, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.01.051.
- [31] B. P. Tarasov *et al.*, "Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.085.
- [32] G. Gahleitner, "Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 5. Elsevier Ltd, pp. 2039–2061, Feb. 19, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.010.
- [33] M. Melaina, O. Antonia, and M. Penev, "Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues," *Contract*, vol. 303, pp. 275–3000, 2013, doi: 10.2172/1068610.
- [34] J. E. McMurry, *Organic chemistry*, 9th ed. Boston: Cengage Learning, 2016.
- [35] S. Lee, *Methane and its derivatives*, 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 1997.
- [36] S. Mokhatab, W. A. Poe, and J. Y. Mak, *Handbook of natural gas : Transmission and processing*, 2nd ed. Gulf Professional Publishing, 2012.
- [37] S. Rönsch *et al.*, "Review on methanation - From fundamentals to current projects," *Fuel*, vol. 166. Elsevier Ltd, pp. 276–296, Feb. 15, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [38] F. D. Meylan, F. P. Piguet, and S. Erkman, "Power-to-gas through CO₂ methanation: Assessment of the carbon balance regarding EU directives," *J. Energy Storage*, vol. 11, pp. 16–24, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.est.2016.12.005.
- [39] D. Parigi, E. Giglio, A. Soto, and M. Santarelli, "Power-to-fuels through carbon dioxide Re-Utilization and high-temperature electrolysis: A technical and economical comparison between synthetic methanol and methane," *J. Clean. Prod.*, vol. 226, pp. 679–691, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.087.
- [40] T. Estermann, M. Newborough, and M. Sterner, "Power-to-gas systems for absorbing excess solar power in electricity distribution networks," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 32, pp. 13950–13959, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.278.
- [41] R. Rivera-Tinoco *et al.*, "Investigation of power-to-methanol processes coupling electrolytic hydrogen production and catalytic CO₂ reduction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 8, pp. 4546–4559, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.059.
- [42] R. Andika *et al.*, "Co-electrolysis for power-to-methanol applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 95. Elsevier Ltd, pp. 227–241, Nov. 01, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.07.030.
- [43] M. Soltanieh, K. M. Azar, and M. Saber, "Development of a zero emission integrated system for co-production of electricity and methanol through renewable hydrogen and CO₂ capture," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 7, pp. 145–152, 2012, doi:

- 10.1016/j.ijggc.2012.01.008.
- [44] S. R. Foit, I. C. Vinke, L. G. J. de Haart, and R.-A. Eichel, "Power-to-Syngas: An Enabling Technology for the Transition of the Energy System?," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, no. 20, pp. 5402–5411, May 2017, doi: 10.1002/anie.201607552.
- [45] S. Chiuta, N. Engelbrecht, G. Human, and D. G. Bessarabov, "Techno-economic assessment of power-to-methane and power-to-syngas business models for sustainable carbon dioxide utilization in coal-to-liquid facilities," *J. CO2 Util.*, vol. 16, pp. 399–411, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jcou.2016.10.001.
- [46] M. Ni, "An electrochemical model for syngas production by co-electrolysis of H₂O and CO₂," *J. Power Sources*, vol. 202, pp. 209–216, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.080.
- [47] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. I. F. David, and P. J. Bowen, "Ammonia for power," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 69. Elsevier Ltd, pp. 63–102, Nov. 01, 2018, doi: 10.1016/j.pecs.2018.07.001.
- [48] A. T. Wijayanta, T. Oda, C. W. Purnomo, T. Kashiwagi, and M. Aziz, "Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 15026–15044, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.112.
- [49] J. Ikäheimo, J. Kiviluoma, R. Weiss, and H. Holttinen, "Power-to-ammonia in future North European 100 % renewable power and heat system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 36, pp. 17295–17308, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.121.
- [50] I. I. Cheema and U. Krewer, "Operating envelope of Haber-Bosch process design for power-to-ammonia," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 61, pp. 34926–34936, 2018, doi: 10.1039/c8ra06821f.
- [51] T. A. Semelsberger, R. L. Borup, and H. L. Greene, "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel," *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 497–511, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.082.
- [52] W. A. Majewski, "Dimethyl ether," 2017. Accessed: Feb. 09, 2021. [Online]. Available: https://dieselnet.com/tech/fuel_dme.php.
- [53] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, and S. Fendt, "Power-to-liquid: Via synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: A review," *Energy and Environmental Science*, vol. 13, no. 10. Royal Society of Chemistry, pp. 3207–3252, Oct. 01, 2020, doi: 10.1039/d0ee01187h.
- [54] B. R. de Vasconcelos and J. M. Lavoie, "Recent advances in power-to-X technology for the production of fuels and chemicals," *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, no. JUN. Frontiers Media S.A., 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00392.
- [55] P. Patel, "MIT Technology Review - Hydrogen Fuel from Formic Acid." 2008, Accessed: Feb. 09, 2021. [Online]. Available: <https://www.technologyreview.com/2008/05/15/220516/hydrogen-fuel-from-formic-acid/>.

- [56] M. Momirlan and T. N. Veziroglu, "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 7, pp. 795–802, 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.10.011.
- [57] F. Y. Hagos, A. R. A. Aziz, and S. A. Sulaiman, "Trends of Syngas as a Fuel in Internal Combustion Engines," *Adv. Mech. Eng.*, vol. 6, p. 401587, Jan. 2014, doi: 10.1155/2014/401587.
- [58] E. Catizzone, G. Bonura, M. Migliori, F. Frusteri, and G. Giordano, "CO2 recycling to dimethyl ether: State-of-the-art and perspectives," *Molecules*, vol. 23, no. 1, pp. 1–28, 2018, doi: 10.3390/molecules23010031.
- [59] S. H. Park and C. S. Lee, "Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel," *Energy Conversion and Management*, vol. 86. Elsevier Ltd, pp. 848–863, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.06.051.
- [60] D. T. Cross, "Formic acid could fuel cars to mitigate climate change," *Sustainability Times*, 2019. <https://www.sustainability-times.com/low-carbon-energy/formic-acid-could-fuel-cars-in-a-green-way/> (accessed Feb. 08, 2021).
- [61] A. Doyle, "Formic acid-based fuel cell developed for hydrogen storage," *The Chemical Engineer*, 2018. <https://www.thechemicalengineer.com/news/formic-acid-based-fuel-cell-developed-for-hydrogen-storage/> (accessed Feb. 09, 2021).
- [62] McKinsey, "Hydrogen Insights," *Hydrog. Counc.*, no. February, 2021, Accessed: Feb. 25, 2021. [Online]. Available: <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2021/>.
- [63] Z. Chehade, C. Mansilla, P. Lucchese, S. Hilliard, and J. Proost, "Review and analysis of demonstration projects on power-to-X pathways in the world," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 51, pp. 27637–27655, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.260.
- [64] L. Collins, "Gigawatt-scale: the world's 13 largest green-hydrogen projects," *Recharge*, 2021. <https://www.rechargenews.com/energy-transition/gigawatt-scale-the-worlds-13-largest-green-hydrogen-projects/2-1-933755> (accessed Feb. 26, 2021).
- [65] M. P. Bailey, "Air Liquide completes construction of world's largest PEM electrolyzer in Canada," *Chemical Engineering*, 2021. <https://www.chemengonline.com/air-liquide-completes-construction-of-worlds-largest-pem-electrolyzer-in-canada/> (accessed Feb. 24, 2021).
- [66] "World's largest single-stack alkaline-water electrolysis system," *Internationales Verkehrswesen*. 2020, Accessed: Feb. 23, 2021. [Online]. Available: [https://www.internationales-verkehrswesen.de/worlds-largest-single-stack-alkaline-water-electrolysis-system/#:~:text=The "Aqualizer" is the world%27s,in 2017.](https://www.internationales-verkehrswesen.de/worlds-largest-single-stack-alkaline-water-electrolysis-system/#:~:text=The%20Aqualizer%20is%20the%20world%27s,in%202017.)
- [67] L. Collins, "World's largest green-hydrogen plant begins operation in Austria," *Recharge*, 2019. <https://www.rechargenews.com/transition/worlds-largest-green-hydrogen-plant-begins-operation-in-austria/2-1-708381> (accessed Feb. 24, 2021).
- [68] M. Kopp, D. Coleman, C. Stiller, K. Scheffer, J. Aichinger, and B. Scheppat, "Energiepark Mainz: Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13311–13320, May 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.145.

- [69] "Project REFHYNE," *Hydrogen Europe*. <https://hydrogeneurope.eu/project/refhyne> (accessed Feb. 24, 2021).
- [70] "Siemens to build 6 MW green hydrogen plant," *Fuel Cells Bull.*, vol. 2020, no. 10, p. 12, Oct. 2020, doi: 10.1016/s1464-2859(20)30472-7.
- [71] "Dutch 20 MW green hydrogen electrolyzer project secures EU funding," *S&P Global Platts*, 2020. <https://www.spglobal.com/platts/en/market-insights/latest-news/electric-power/012420-dutch-20-mw-green-hydrogen-electrolyzer-project-secures-eu-funding> (accessed Feb. 26, 2021).
- [72] FuelCellsWorks, "Hyport Duqm Green Hydrogen Projects Kicks Off," 2020. <https://fuelcellsworks.com/news/hyport-duqm-green-hydrogen-projects-kicks-off/> (accessed Feb. 26, 2021).
- [73] L. Collins, "Green hydrogen will be cost-competitive with grey H2 by 2030 — without a carbon price," *Recharge*, 2021. <https://www.rechargenews.com/energy-transition/green-hydrogen-will-be-cost-competitive-with-grey-h2-by-2030-without-a-carbon-price/2-1-1001867> (accessed May 17, 2021).
- [74] B. Bennett, "PEM Electrolyzer Types."
- [75] H. Zhang, S. Su, G. Lin, and J. Chen, "Efficiency Calculation and Configuration Design of a PEM Electrolyzer System for Hydrogen Production," 2012. Accessed: Mar. 28, 2021. [Online]. Available: www.electrochemsci.org.
- [76] J. M. Modak, "Haber process for ammonia synthesis," *Resonance*, vol. 16, no. 12, pp. 1159–1167, 2011, doi: 10.1007/s12045-011-0130-0.
- [77] Alex Tullo, "Is ammonia the fuel of the future?," *C&EN Glob. Enterp.*, vol. 99, no. 8, pp. 20–22, Mar. 2021, doi: 10.1021/cen-09908-feature2.
- [78] D. Leitch, "Ammonia may be the crucial first step towards the green hydrogen economy," *RenewEconomy*, 20221. <https://reneweconomy.com.au/ammonia-may-be-the-crucial-first-step-towards-the-green-hydrogen-economy/> (accessed May 17, 2021).