

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Karkusz** Jméno: **Kristián** Osobní číslo: **473406**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Zařízení a technologie na výrobu vodíku

Název bakalářské práce anglicky:

Technology and equipment for hydrogen production

Pokyny pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši se zaměřením na technologie používané při výrobě vodíku a používaná zařízení. Při zpracování rešerše se zaměřte zejména na:

1. Chemický způsob výroby pomocí parního reformingu nebo parciální oxidace.
2. Výroba pomocí elektrolýzy; typy elektrolyzérů, výhody, nevýhody.
3. Procesy Power-to-X.
4. Možnosti skladování vodíku.

Seznam doporučené literatury:

Podle doporučení vedoucího práce a vlastní rešerše.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

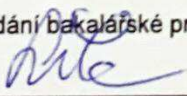
doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D., ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

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


Datum zadání bakalářské práce: **18.10.2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **07.01.2022**

Platnost zadání bakalářské práce: **18.09.2022**



doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce



prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry



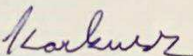
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

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.

27.10.21

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

ČESTNÉ PREHLÁSENIE

Čestne vyhlasujem, že celú bakalársku prácu vrátane všetkých jej príloh a obrázkov, som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a to s použitím literatúry uvedenej v priloženom zozname.

V Prahe dňa 30.12.2021


.....

ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY



Zariadenia a technológie na výrobu vodíka

BAKALÁRSKA PRÁCA

2021

KRISTIÁN KARKUSZ

POĎAKOVANIE

Touto cestou by som sa chcel poďakovať pánovi **doc. Ing. R. Šulcovi Ph.D.** za pomoc, odborné vedenie a cenné rady a pripomienky, ktorými mi bol nápomocný pri vypracovaní mojej bakalárskej práce.

Anotačný list

Meno autora: Kristián Karkusz

Názov práce: Zariadenia a technológie na výrobu vodíka

Názov práce anglicky: Technology and equipment for hydrogen production

Rozsah práce: počet strán: 33

počet obrázkov: 22

počet tabuliek: 2

Akademický rok: 2021/22

Ústav: Ústav procesní a zpracovatelské techniky

Studijní program: B2342 Teoretický základ strojího inženýrství

Vedoucí práce: doc. Ing. Radek Šulc Ph.D.

Klíčové slová: vodík, obnovitelné zdroje energie, Power-to-X, elektrolýza, parný reforming

Key words: hydrogen, renewable energy sources, Power-to-X, electrolysis, steam reforming

Anotácia: Témou bakalárskej práce je technológia výroby vodíka pomocou rozličných metód.

Dôraz je kladený na výrobu vodíka pomocou obnoviteľných zdrojov energie a využitie procesov Power-to-X. Práca obsahuje aj metódy skladovania a spaľovania vodíka.

Abstract: Topic of this bachelor's thesis is hydrogen production technologies, with emphasis on hydrogen production using renewable energy sources and Power-to-X technology. Thesis also describes methods of hydrogen storage and methods of combustion.

Obsah

1	Úvod	1
2	Vodík.....	2
3	Výroba vodíka.....	4
3.1	Parný reforming.....	4
3.2	Elektrolýza vody.....	6
3.2.1	Nízkoteplotná alkalická elektrolýza za použitia kvapalného elektrolytu.....	8
3.2.2	Nízkoteplotná kyslá elektrolýza s polymérnym membránovým elektrolytom	10
3.2.3	Vysokoteplotná elektrolýza vody s pevným elektrolytom	12
3.3	Termochemické cykly štiepenia vody.....	15
3.4	Produkcia vodíka z biomasy	16
3.4.1	Termochemické procesy na výrobu vodíka z biomasy	16
3.4.2	Biotechnologická produkcia vodíka.....	18
4	Power-to-X.....	19
4.1	Power to heat	22
4.2	Power to gas	23
4.3	Power to liquid	24
4.4	Power to hydrogen.....	25
4.4.1	Skladovanie plynného vodíka	27
4.4.2	Skladovanie kvapalného vodíka	28
4.4.3	Metalhydridový zásobník	29
5	Spaľovanie	30
5.1	Vodíkový spaľovací motor	30
5.2	Palivový článok	32
6	Záver	33
7	Zdroje:	34

1 Úvod

Ekonomika na báze fosílnych palív zabezpečila obyvateľom industrializovaných krajín v 20. storočí dostatok zdrojov pre raketový rast ekonomiky, životnej úrovne a ďalší rozvoj inovácií a nových technológií. Pričom vplyv niektorých technológií na životné prostredie a zdravie obyvateľov bol badateľný až po určitom čase. Keď sa 20. storočie chýlilo ku koncu prišli prvé regulácie škodlivých technológií, ako napríklad zákaz olovnatého benzínu, zákaz používania freónov v chladiarenských zariadeniach, či používanie azbestu v stavebných materiáloch. Dnes sú stále používané fosílné palivá, ktoré už síce prešli určitým vývojom a nie sú tak nebezpečné ako napríklad už spomínaný olovnatý benzín, ale z dlhodobého hľadiska stále zanechávajú stopu na životnom prostredí. Konkrétne ich spaľovanie zanecháva v atmosfére množstvo skleníkových plynov, ktoré majú vplyv na klimatické podmienky.

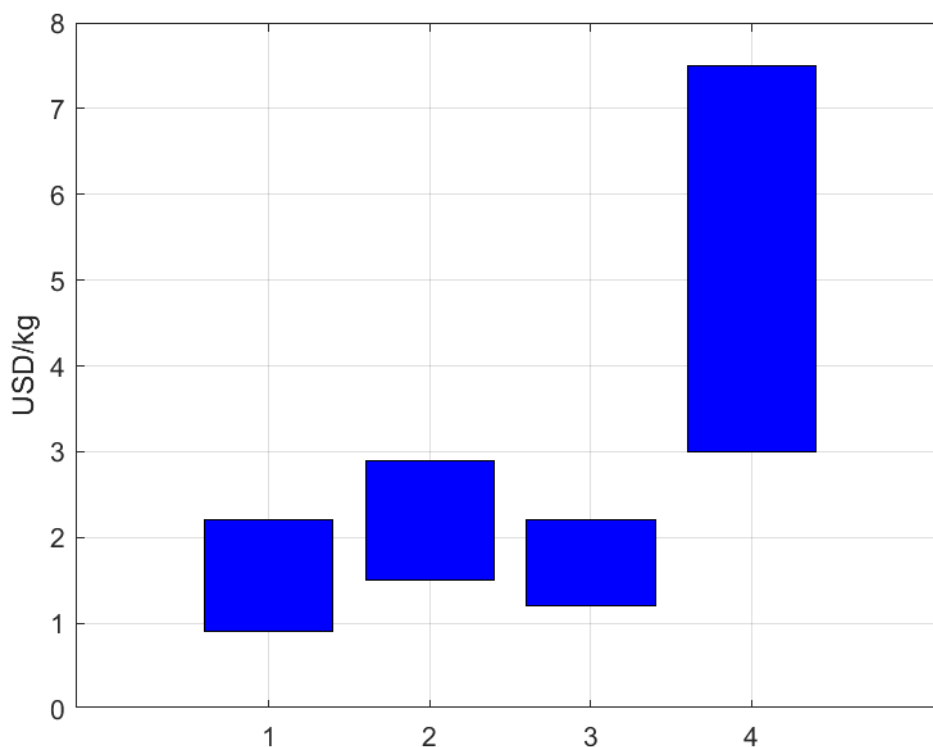
Dnes už to nie je len Európa a Severná Amerika, kde sú mohutne využívané fosílné palivá. V 21. storočí sa odohráva rovnaký rast životnej úrovne a s ním spojené zvýšenie emisií skleníkových plynov v krajinách ako je napríklad India, Čína a v ďalších krajinách v Afrike, či v juhovýchodnej Ázii. India a Čína patria medzi najľudnatejšie krajiny na svete a tým pádom je aj vypúšťané množstvo emisií skleníkových plynov proporcionálne vyššie v porovnaní s Európou a Severnou Amerikou.

V dôsledku zvýšeného spaľovania fosílnych palív sú staré náleziská vyčerpané a nové náleziská sú ťažšie dostupné. Výsledkom je zvyšovanie ceny fosílnych palív. V dlhodobom horizonte exituje aj možnosť úplného vyčerpania zásob fosílnych palív, ktoré sa vytvárali milióny rokov pod zemským povrchom. Preto sa väčšina krajín na svete zaviazala znižovať emisie skleníkových plynov. Pre zníženie emisií CO₂ v atmosfére je potrebné buď radikálne zníženie spotreby alebo druhou alternatívou je prechod na dlhodobo udržateľný zdroj energie, ktorý je nevyčerpatelný a nezaťažuje životné prostredie tak ako fosílné palivá.

Takýto zdrojom sú obnoviteľné zdroje energie – solárna, veterná, vodná alebo energia z biomasy. Technológie obnoviteľných zdrojov si vyžadujú množstvo výskumu aby dokázali plnohodnotne nahradiť súčasný energetický model a splniť klimatické ciele, ktoré si krajiny predsavzali. Cieľom Európskej únie do roku 2030 je zníženie emisií CO₂ o polovicu a do roku 2050 uhlíková neutralita pri čom sa počíta s neustálym rastom spotreby energií. [33] Zapojiť obnoviteľné zdroje energie do súčasného systému však nestačí na to aby bolo ľudstvo schopné prejsť na dlhodobo udržateľný systém, preto je potrebný výskum nových technológií. Jednou z alternatív je prechod na energonosič - vodík a na tzv. Vodíkové hospodárstvo.

2 Vodík

Vodík je chemický prvok 1. skupiny a 1. periódy periodickej tabuľky prvkov a má označenie H, z latinského slova Hydrogenium. Vodík je najrozšírenejší prvok vo vesmíre a tretí najrozšírenejší na Zemi. V atmosfére sa nachádza v molekulách H_2 ako ľahký bezfarebný plyn, bez chuti a zápachu. Najviac vodíka na Zemi je ale viazaného vo vode v molekule H_2O . Jadro vodíka obsahuje 1 protón a obal obsahuje 1 elektrón na orbite 1s. Vodík má tri izotopy Prócium (ľahký vodík), Deutérium (ťažký vodík) a Trícium. Prócium je najbežnejším izotopom, 99,98% vodíkových atómov v prírode predstavuje ľahký vodík. Tvorí dvojatómové molekuly H_2 , ktoré navzájom pôsobia slabými medzimolekulovými silami, čo spôsobuje náročné skvapalňovanie. Vodík má malú hustotu, malý atómový polomer a najnižšiu atómovú hmotnosť zo všetkých prvkov periodickej tabuľky, kvôli týmto vlastnostiam dochádza k difúzii atómov vodíka do iných materiálov, čo zvyšuje nároky na materiál pri uskladnení a transporte vodíka. Vodík je horľavý v plynnom skupenstve a horí modrým plameňom, sám ale horenie nepodporuje. Vodík je využívaný v chemickom, metalurgickom a ropnom priemysle a čiastočne aj ako nosič energie.

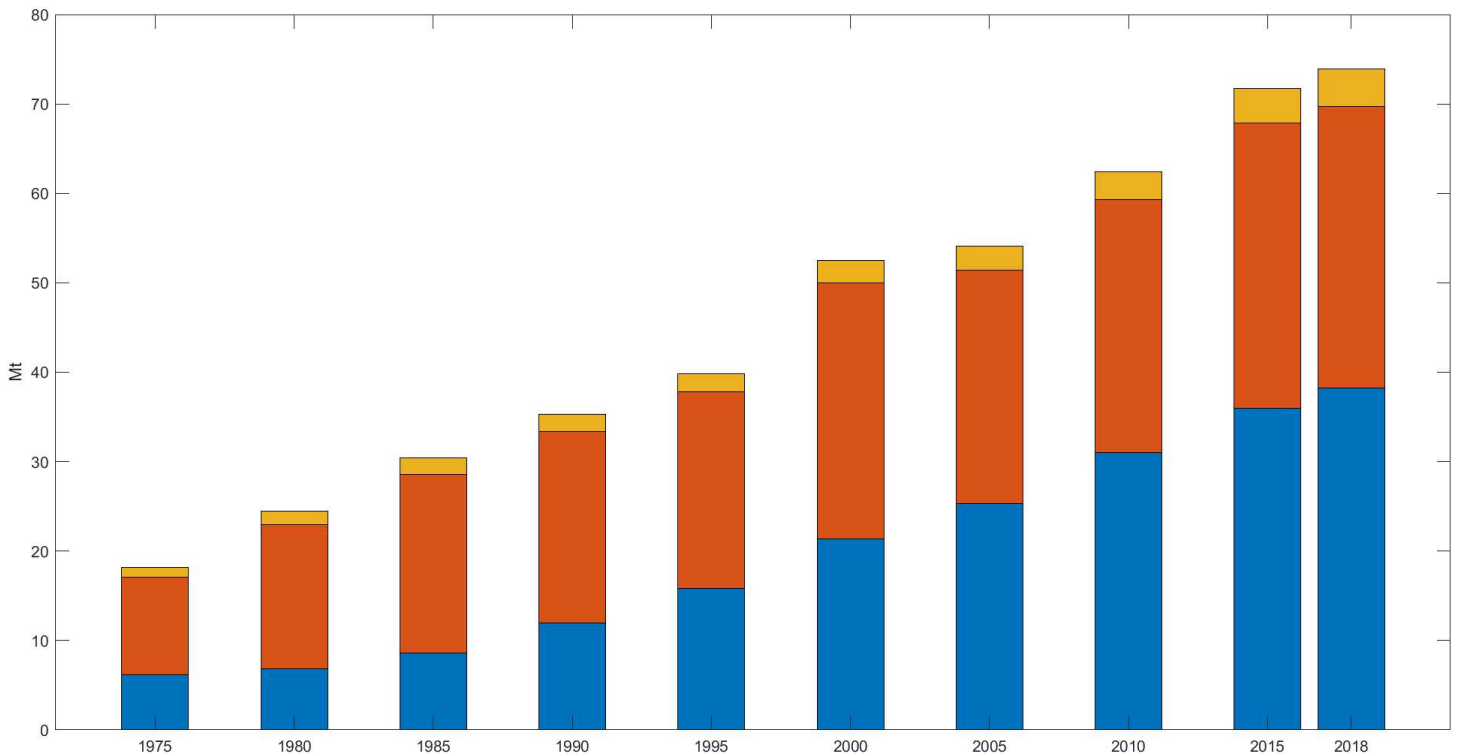


Obr 1. Graf ceny výroby vodíka zo zemného plynu, uhlia a obnoviteľných zdrojov. [2]

1- Zemný plyn, 2-Zemný plyn s CCUS (Zachytávanie CO₂), 3- Uhlie, 4- Obnoviteľné zdroje

Vodík podľa toho ako bol vyrobený rozdeľujeme na šedý vodík - vyrobený na báze fosílnych palív), modrý vodík - vyrobený pomocou zemného plynu spojeného so zachytávaním oxidu uhličitého (CCS - Carbon capture and storage) a na zelený vodík –vyrobený pomocou obnoviteľných zdrojov energie.

V súčasnej dobe je 96% vyrobeného vodíka šedý vodík, vyrábaný hlavne spaľovaním zemného plynu a uhlia. Je tomu tak, pretože je to najlacnejší spôsob výroby vodíka. Dlhý zabehnutý ropný priemysel dokáže vodík vo veľkom množstve a vyrobiť lacno, ako je možné vidieť na Obrázku č. 1.



Obr 2. Graf využitia vodíka 1975-2018 [2]

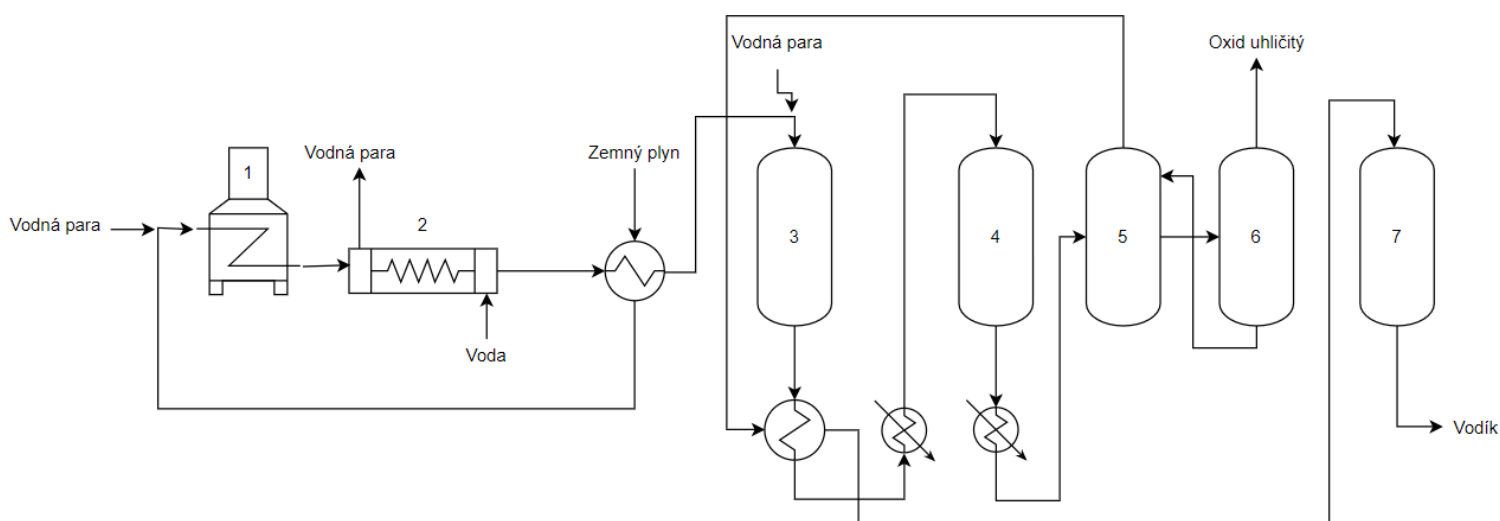
● Rafinovanie ● Výroba amoniaku ● Ostatné

Z obrázku č. 2 je zrejmé, že drvivá väčšina vyprodukovaného vodíka sa používa na výrobu amoniaku, dusíkatých hnojív a pri rafinovaní fosílnych palív. Až 6% svetovej produkcie zemného plynu a 2% svetovej produkcie čierneho uhlia je použitých na výrobu vodíka, v dôsledku čoho je celosvetová výroba vodíka zodpovedná za 830 miliónov ton emisií oxidu uhličitého ročne. [2] V EU je v dôsledku výroby vodíka ročne vypustených do ovzdušia 70 až 100 miliónov ton emisií CO₂. [34] Aby mal vodík význam pre vytvorenie dlhodobého udržateľného systému musí byť vyrábaný bezemisne. Preto sú potrebné investície do nových technológií, aby obnoviteľné zdroje dokázali cenovo konkurovať fosílnym palivám. V súčasnosti sú do roku 2030 v EU plánované investície na výstavbu elektrolyzérův v súčte výkonu rádovo v GW. [34] Pre splnenie plánov zníženia emisií skleníkových plynův a následnej uhlíkovej neutrality má vodík hrať významnú rolu. Podľa Európskej vodíkovej stratégie by sa mal podiel vodíka v európskom energetickom mixe zvýšiť zo súčasných 2% na 13-14% v roku 2050. [34]

3 Výroba vodíka

3.1 Parný reforming

Parný reforming je v súčasnosti najlacnejším a najrozšírenejším spôsobom výroby vodíka. Surovinou na výrobu vodíka je zemný plyn. Proces je rozdelený do dvoch fáz, v prvej sa za prítomnosti katalyzátora na bázi oxidu nikelnatého (NiO) do vodnej pary pri teplote 750 - 800 °C a tlaku 3-5 MPa privádza metán. Zmes metánu a vodnej pary v pomere 1 : 3 reaguje za vzniku oxidu uhoľnatého a menšieho podielu oxidu uhličitého. Reformná reakcia je endotermická.



Obr. 3. Schéma parného reformingu zemného plynu [6]

(1 – reaktor, 2 – kotol na výrobu vodnej pary, 3 – vysokoteplotný konvertor CO, 4 – nízkoteplotný konvertor CO, 5 – absorbér CO₂, 6 – desorbér CO₂, 7 – metanizér)

Reformná reakcia:



Produkty reformnej reakcie sú vo výmenníku tepla ochladené na 360 °C a ďalej sú vedené do vysokoteplotného konvertora CO. Tu prebieha konverzná reakcia pri ktorej reaguje oxid uhoľnatý s vodnou parou za vzniku oxidu uhličitého a vodíka. Ide o vratnú exotermickú reakciu, pri ktorej vzrastie teplota produktov na 500 °C. Zvýšená teplota nepriaznivo vplýva na výťažok oxidu uhličitého a vodíka, preto sú produkty ochladené a vedené do nízkoteplotného konvertora CO. V nízkoteplotnom konvertore sa pri konverznej reakcii za teploty 180 – 230 °C zníži koncentrácia oxidu uhoľnatého na 0,2 – 0,3 % obj.

Konverzná reakcia:



Ďalej sú plynné produkty ochladené a vedené do absorbéru CO_2 , kde je zo zmesi odstránená značná časť oxidu uhličitého. Zbytkový oxid uhličitý a oxid uhoľnatý je v metanizačnom reaktore pri teplote okolo 400°C prevedený späť na metán. Zmes je potrebné zbaviť oxidu uhoľnatého, ktorý pôsobí v palivových článkoch ako katalytický jed pre vzácne kovy. Pokiaľ je koncentrácia CO a CO_2 v surovom plyne väčšia ako 3% obj., je potrebné reakčnú zmes chladiť.

Metanizácia:



Účinnosť produkcie vodíka je závislá na pomere pary a atómov uhlíku v zmesi. Pohybuje sa okolo 80%. Značnou nevýhodou je produkcia vysokého množstva oxidu uhličitého – na 1kg vodíka sa vyprodukuje 7,05 kg CO_2 . [1] Na výstup zariadenia môže byť napojené zariadenie na zachytávanie oxidu uhličitého. Tým je možné znížiť CO_2 emitovaný do atmosféry až o 90%. [34]



Obr. 4. Zariadenie na výrobu vodíka parným reformovaním [17]

3.2 Elektrolýza vody

Elektrolýza vody je fyzikálno-chemický dej, pri ktorom jednosmerný elektrický prúd, pri prechode vodou s časticami s elektrickým nábojom, rozštiepi chemickú väzbu medzi vodíkom a kyslíkom. Energia dodaná do reakcie sa musí rovnať najmenej väzbovej energii, čo je približne 4,4 kWh na 1 m³ vodíka. [7] Ak energia pochádza z obnoviteľných zdrojov, potom sa vyrobený vodík označuje ako zelený. Elektrolýzu môžeme deliť podľa skupenstva vstupujúcej vody na nízkotepelnú (kvapalná voda) a na vysokotepelnú (vodná para) a aj podľa častice prenášajúcej náboj na kyslú elektrolýzu (vodíkový kation H⁺) alebo alkalickú elektrolýzu (hydroxidový anión (OH)⁻). Pri vysokotepelnej elektrolýze zabezpečujú prenos elektrického náboja anióny O²⁻.

V súčasnosti existujú tri relevantné metódy elektrolýzy vody:

- Nízkotepelná alkalická elektrolýza za použitia kvapalného elektrolytu (AEL)
- Nízkotepelná kyslá elektrolýza s polymérnym membránovým elektrolytom (PEMEL)
- Vysokotepelná elektrolýza s tuhým oxidom, ktorý pôsobí ako elektrolyt (SOEL/HTEL)

Elektrolýzou sú vyrobené asi 4% z celkovej svetovej produkcie vodíka. Inštalovaný výkon v roku 2019 na výskumné projekty v rámci EU bol zhruba 50 MW, z toho 30% pripadalo na Alkalickú elektrolýzu a 70% na PEM elektrolýzu. [8] Elektrolýzou vyrobený vodík sa využíva najmä tam, kde je potrebný vodík s vysokou čistotou.

Účinnosť elektrolýzy sa pohybuje od 80 do 92%. Na výrobu 1 kg vodíka je potrebných 55 – 60 kWh elektrickej energie a spotreba vody je asi 1 l/Nm³ vodíku. [4] Napríklad na naplnenie nádrže auta s kapacitou 5kg vodíka by bolo potrebných asi 25 litrov vody a 300 kWh elektrickej energie. Pri priemernej spotrebe 1kg vodíka na 100 km by bol možný dojazd 500 km.

Produktom elektrolýzy je čistý kyslík a vodík a pre väčšinu aplikácií nepotrebuje dodatočné očistenie. Celková účinnosť elektrolýzy je v rozmedzí 25 – 35%. Na celkovej účinnosti sa podieľa účinnosť produkcie elektrickej energie a ako je vidieť z Tabuľky 1., elektrárne, ktoré využívajú fosílné zdroje energie majú vyššiu tepelnú účinnosť ako elektrárne využívajúce obnoviteľné zdroje energie.

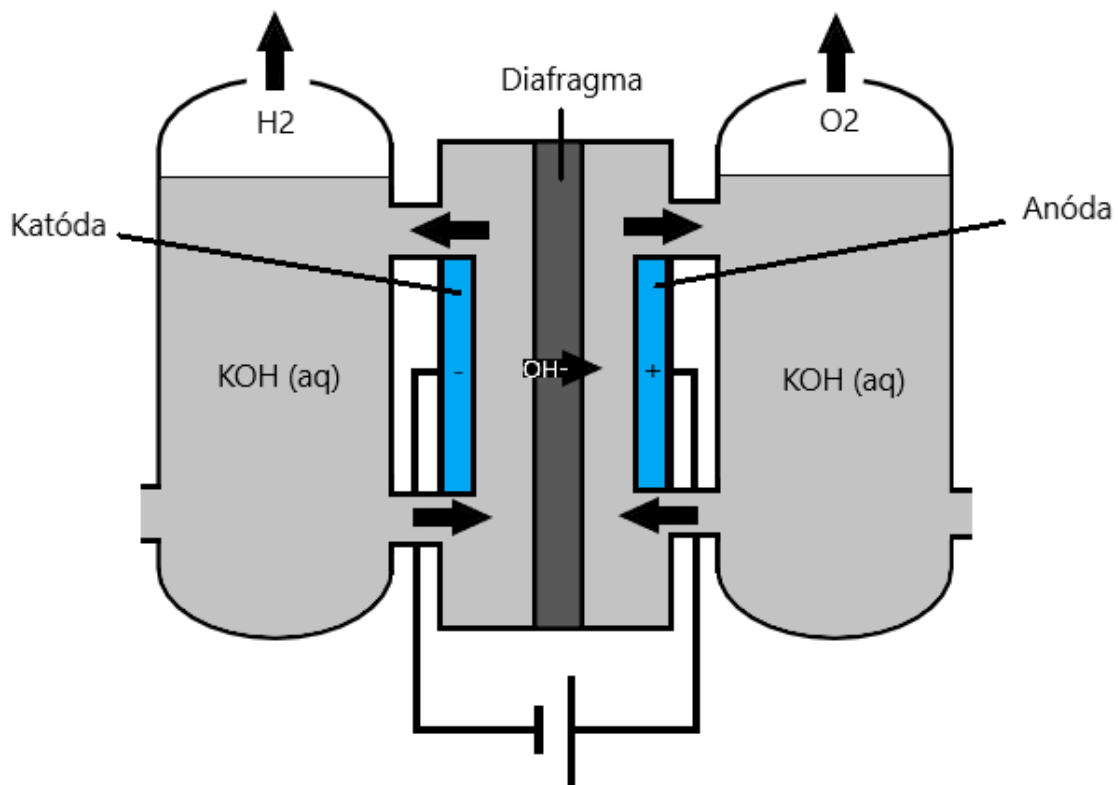
Typ elektrárne	%
Uhoľné elektrárne	
Elektrárneň spaľujúca práškové uhlie	32 – 45
Elektrárneň s atmosférickým fluidným lôžkom	27 – 41
Elektrárneň s tlakovým fluidným lôžkom	33 – 45
Plynové elektrárne	
Paroplynová elektrárneň	34 - 37
Plynová turbína s kombinovaným cyklom	45 - 60
Olejové elektrárne	
Parný kotol na vykurovacie oleje	30 - 37
Dieselagregát	35 - 45
Jadrové elektrárne	
Elektrárne spaľujúce biomasu	
Elektrárneň spaľujúce drevo	20 - 25
Elektrárneň s atmosférickým fluidným lôžkom	23 - 28
Splyňovacie zariadenia	27 - 43
Slné elektrárne	
Fototermálna elektrárneň	9 - 29
Fotovoltaická elektrárneň	3 - 14

Tabuľka 1. Porovnanie tepelnej účinnosti pri výrobe elektrickej energie [18]

Výhodou elektrolýzy je aj to, že sa okrem vodíka produkuje aj kyslík, ktorý ma široké využitie, napríklad v medicíne a v strojárstve (metalurgia, zváranie, palivo raketových motorov)

3.2.1 Nízкотеплотná alkalická elektrolýza za použitia kvapalného elektrolytu

Konvenčný alkalický elektrolýzér sa skladá z dvoch separátnych nádrží naplnených elektrolytom. Samotná voda má nízku elektrickú vodivosť, preto sa ako pomocný elektrolyt používa hydroxid draselný (KOH) v koncentrácii 20 – 40%. [9] Nádrže zároveň slúžia ako separátory plynu a vodného roztoku. Medzi nádržami sa nachádza samotný článok, ktorý sa skladá z anódy (Zliatina Ni-Co-Fe), katódy (Ni, Pt/C) a diafragmy (azbest, keramika, polymér alebo kompozit) oddeľujúcej elektrolyty. [10]



Obr. 4. Schéma alkalického elektrolýzéra [9]

Voda je zvyčajne privádzaná na anódu, kde sa rozštiepi na plynný vodík H_2 a na hydroxidový anión $(OH)^-$, ten putuje cez diafragmu na katódu, kde reaguje za vzniku plynného kyslíka O_2 a vody H_2O . Alkalická elektrolýza prebieha za teploty 40 - 90°C, tlaku 3 MPa pri spotrebe energie 4 – 4,5 kWh/Nm³ tj. 45-50 kWh/kg. [11] Články zvyčajne pracujú pri hustote prúdu 200 – 400 mA/cm². [9]

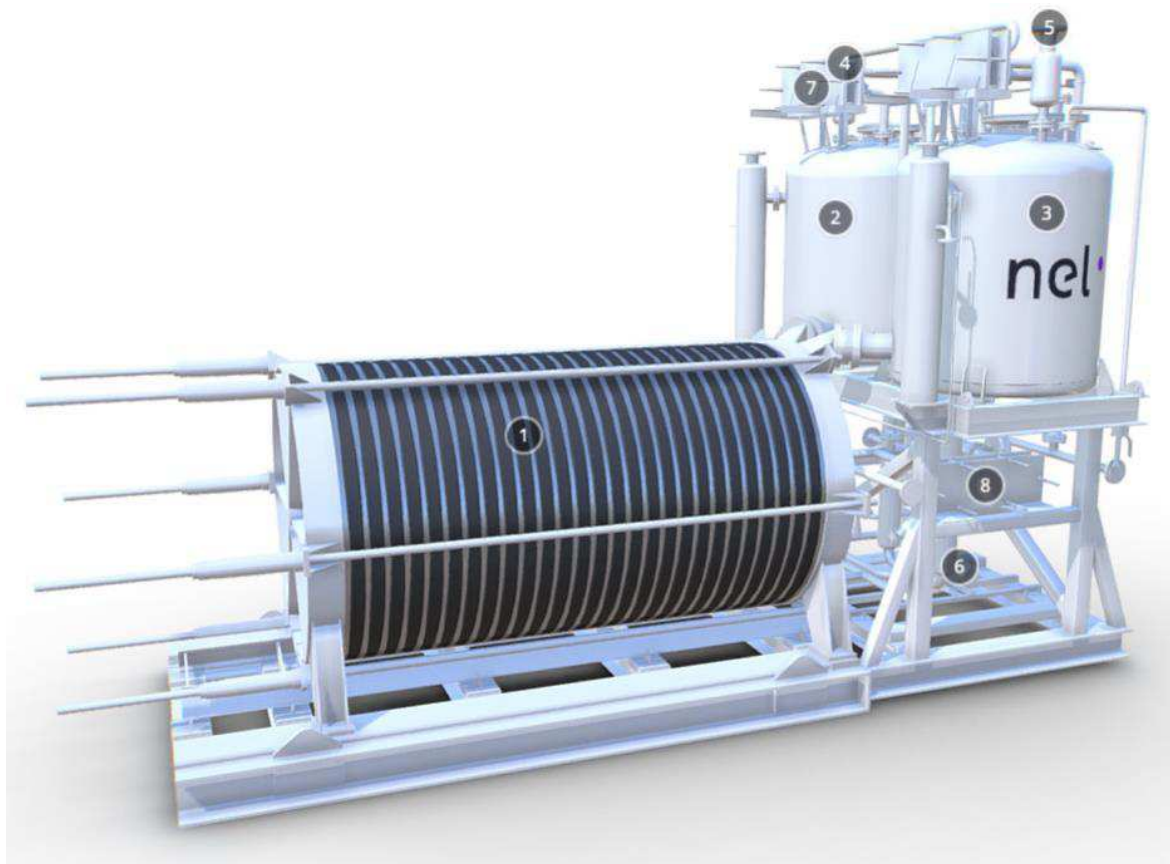
Reakcia na katóde:



Reakcia na anóde:



Celková reakcia:



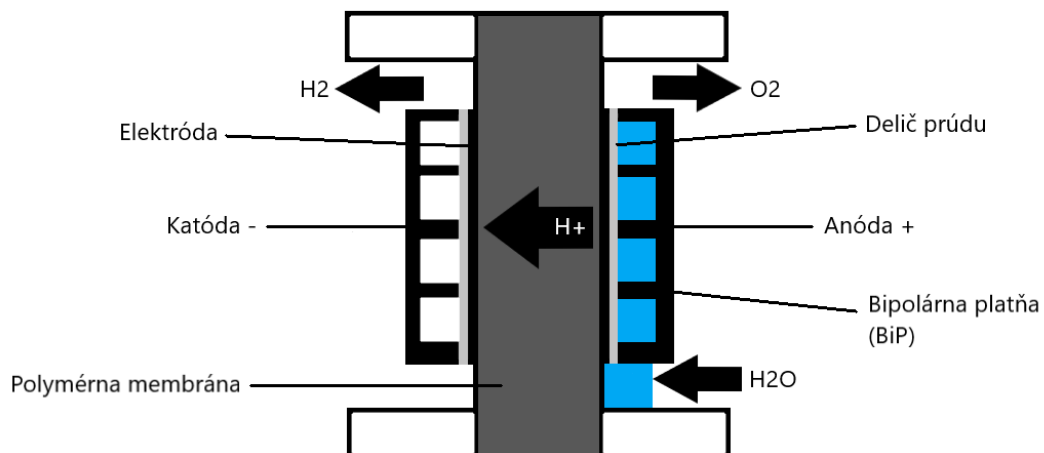
Obr. 5. AEL elektrolyzér spoločnosti nelhydrogen

1- stack článkov, 2- nádrž na vodík, 3- nádrž na kyslík, 4- výpust vodíka, 5- výpust kyslíka, 6- obehové čerpadlo elektrolytu, 7- chladič plynu, 8- chladič elektrolytu [35]

3.2.2 Nízko-teplotná kyslá elektrolyza s polymérnym membránovým elektrolytom

Druhým typom je kyslá elektrolyza s polymérnym membránovým elektrolytom – PEM elektrolyza. Je vhodná na využitie v mobilných jednotkách. Vďaka membráne – PEM (proton exchange membrane) môže do článku vstupovať čistá voda, čo znižuje nároky na materiál obehovej sústavy. Výhodou tohto typu elektrolyzy sú taktiež kompaktné rozmery článku a flexibilita. PEM elektrolyzér je schopný prevádzky od 0 do 100% výkonu. [12] To je veľmi výhodné pri použití s nestálym výkonom obnoviteľných zdrojov energie. Najväčšou nevýhodou PEMEL je vysoká cena, v dôsledku použitia vzácnych kovov ako katalyzátorov chemickej reakcie. Cena je dvojnásobná v porovnaní s AEL, pričom obe metódy majú porovnateľnú účinnosť. [5] Nízko-teplotná PEM elektrolyza dospela do štádia komerčne dostupných veľkokapacitných jednotiek.

Elektrolytický článok pri nízko-teplotnej kyslej elektrolyze s polymérnym membránovým elektrolytom pozostáva z katódy a anódy, ktoré sú spojené polymérnou membránou. Elektródy (Pt/Pd) sú zvyčajne napojené priamo na membránu, obvod uzatvárajú po oboch stranách porézne deliče prúdu a bipolárne platne, ktoré prepúšťajú vodu a vznikajúce plyny. Voda je privádzaná na strane anódy, kde je rozštiepená na hydroxidový anión OH^- a vodíkový kation H^+ , ten putuje cez membránu na druhú stranu článku, kde reaguje a vzniká plynný vodík H_2 . Hydroxidový anión OH^- reaguje na anóde za vzniku vody a plynného kyslíka.



Obr. 6. Schéma PEM článku [9]

Reakcia na anóde:



Reakcia na katóde:

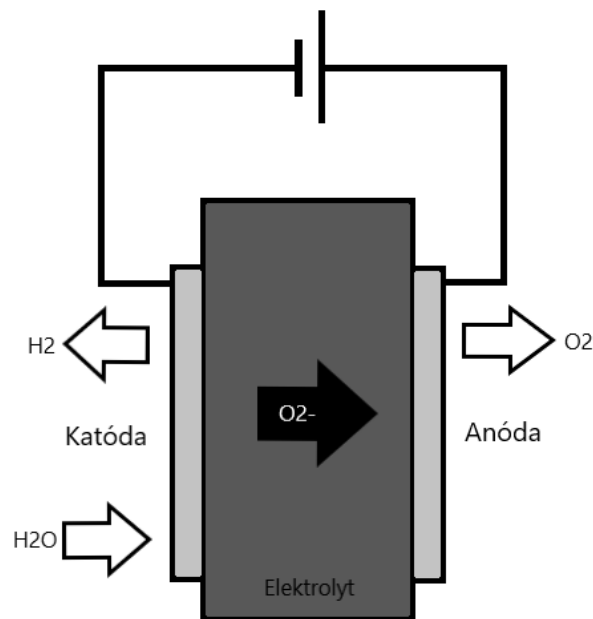


Obr. 7 PEM elektrolyzér [20]

3.2.3 Vysokoteplotná elektrolýza vody s pevným elektrolytom

Vysokoteplotná elektrolýza, nazývaná aj parná elektrolýza je proces, na ktorom sa okrem elektrickej energie podieľa aj energia vo forme tepla, vďaka čomu nie je potrebné použitie nákladných katalyzátorov na priebeh chemickej reakcie. Reakcia prebieha vo vysokoteplotnom elektrolýzéri za teploty pohybujúcej sa od 700 °C až do 1000 °C. Vo vysokoteplotnom elektrolýtickom článku (SOEC – solid oxide electrolysis cell alebo HTEC – high temperature electrolysis cell) prebieha reakcia reverzná ku reakcii spaľovania vodíka v palivových článkoch s pevnými oxidmi (SOFC – solid oxide fuel cell), čo je premena energie chemických väzieb na elektrickú energiu. Výhodou vysokoteplotného palivového článku je to, že môže fungovať v režime SOEC ale aj v opačnom režime – SOFC. [13] Spaľovanie vodíka v palivových článkoch je dnes komerčne testované, napríklad ako kogeneračné jednotky pri výrobe elektrickej energie a tepla zo zemného plynu.

Vysokoteplotný elektrolýtický článok sa skladá z katódy, anódy a elektrolytu. Katóda je vyrobená z cermetu, čo je kompozit z niklu a keramiky (oxid zirkoničitý stabilizovaný oxidom ytritým – $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$). Nikel má vysokú elektrickú vodivosť a zároveň na katóde funguje ako katalyzátor chemickej reakcie. Pevný elektrolyt oddeľuje od seba plyny vznikajúce na elektródach. Ako elektrolyt je využívaný ytriom stabilizovaný oxid zirkoničitý (YSZ), kvôli výhodnej cene, dobrej vodivosti a mechanickej stabilite. Anóda vystavená silne oxidačnej kyslíkovej atmosfére býva vyrobená z oxidov mangánu s prímiesou lantánu (LSM).



Obr. 8 Schéma SOEL článku [9]

Reakcia na Katóde:

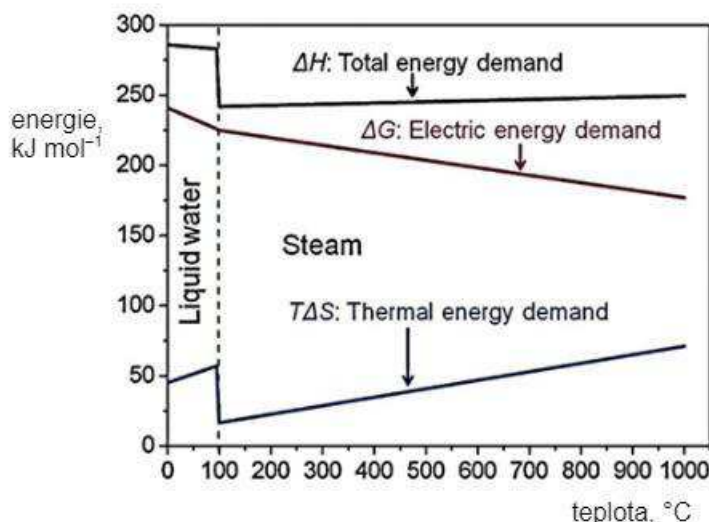


Reakcia na anóde:



Na poréznu katódu je privádzaná zmes vodnej pary s 10 obj.% vodíku, ktorý zaručuje redukčné podmienky na elektróde a chráni tým materiál katódy proti oxidácii. Vodná para je na katóde rozštiepená na plynný vodík (H_2) a kyslíkový anión (O^{2-}), ktorý prechádza cez elektrolyt na anódu, kde vzniká plynný kyslík (O_2). Výstupom chemickej reakcie je teda na strane anódy kyslík a na strane katódy zmes obsahujúca približne 90 obj.% vodíka a 10 obj.% vodnej pary, ktorú je možné oddeliť kondenzáciou.

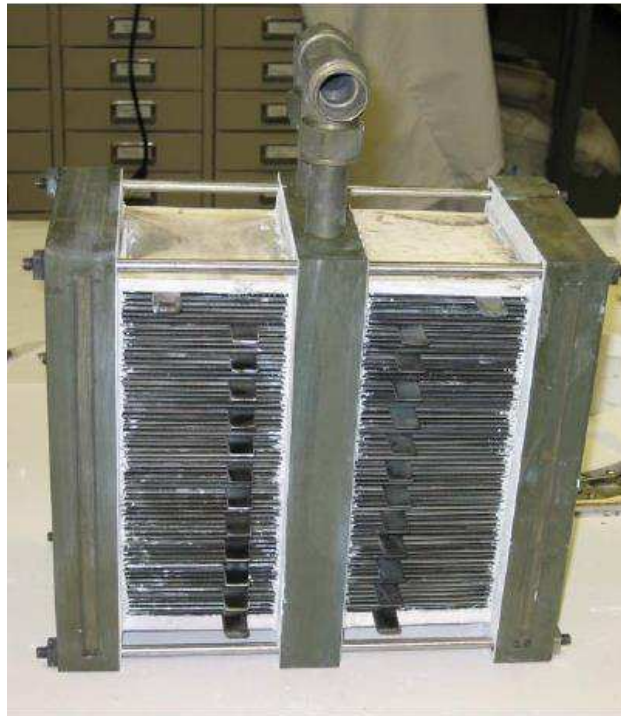
Rozklad vody prebiehajúci na katóde je endotermná reakcia, to znamená, že k priebehu reakcie je potrebné dodávať energiu. Pri nízkoteplotnej elektrolýze je do reakcie dodávaná len elektrická energia, zatiaľ čo pri vysokoteplotnej elektrolýze je časť energie aj vo forme tepla (25 – 30 %, v závislosti na teplote). Vďaka tomu klesá aj napätie potrebné na rozklad vody na teoretickú hodnotu okolo 1,3 V. Ako je možné vidieť na obr. 7. so zvyšujúcou sa teplotou mierne rastie celková energia (ΔH) potrebná k rozkladu molekuly vody avšak podiel elektrickej energie (ΔG) potrebnej k priebehu reakcie klesá výrazne, vďaka tomu, že zvyšná reakčná energia je dodaná vo forme tepla ($T\Delta S$). Tepelnú energiu je možné získať z odpadného tepla, pri výrobe elektrickej energie zo solárnej, geotermálnej, jadrovej energie alebo z iných priemyselných procesov. Zvyšiť efektivitu vysokoteplotnej elektrolýzy je možné tepelnou izoláciou a rekuperáciou tepla.



Obr 9. Graf energie potrebnej na produkciu vodíka v závislosti na teplote [12]

SOEL článok v termo-neutrálnej móde je prevádzkovaný pri termo-neutrálnej napätí, ktoré je definované ako napätie, pri ktorom sa generované Joulovo teplo, vznikajúce priechodom prúdu cez článok, rovná teplu spotrebovanému pri rozklade vody.

Termo-neutrálne napätie sa pri teplote od 900 do 950 °C rovná približne 1,3 V. [12] Pri termo-neutrálnom napätí je teoreticky možná elektrická účinnosť 100%. V prípade, že je elektrolyzér v prevádzke pod hodnotou termo-neutrálneho napätia, jedná sa o endotermný režim, dodávaná elektrická energia je nižšia než celková entalpia chemickej reakcie a na udržanie reakcie je nutné teplo dodávať. V tom prípade je možné dosiahnuť účinnosť vyššiu ako 100%. Exotermný režim je režim, pri ktorom je napätie vyššie ako termo-neutrálne napätie a elektrická účinnosť je nižšia ako 100% a vyrobené teplo bude väčšie než teplo spotrebované. V exotermnom režime rastie prúdová hustota a s ňou aj množstvo vyrobeného vodíka. Nevýhodou je znížená životnosť elektrolyzéra.



Obr. 10. SOEC elektrolyzér [21]

Hlavnými príčinami porúch SOEL článku sú nečistoty a delaminácia na elektródach a zmeny štruktúry a vodivosti elektrolytu. Zmeny záťaže pri vysokoteplotnej elektrolyze zapríčiňujú zmenu teploty článku, čo spôsobuje mechanické napätie, na ktoré je SOEL článok citlivejší ako PEM článok. Preto môžu na keramických častiach článku vzniknúť mikrotrhliny a iné mechanické poškodenia, ktoré znižujú životnosť článku. Aby bolo zabránené mechanickému napätiu spôsobenému rozdielom teploty, má SOEL článok dlhú dobu studeného štartu a je potrebné aby bol nábeh pri zapínaní a vypínaní článku pomalý. Vo všeobecnosti by nemala teplota článku klesnúť pod 600 °C. [9] Táto teplota zabezpečí, že bude nábeh článku zo stand-by módu dostatočne rýchly. Vďaka vysokej teplote je kinetika prebiehajúcich reakcií dostatočne rýchla a straty účinnosti sa blížia nule. Celková účinnosť môže dosahovať 45%.

3.3 Termochemické cykly štiepenia vody

Termochemické cykly delia vodu na kyslík a vodík sériou chemických reakcií, ktoré využívajú energiu vo forme vysoko-potenciálového tepla alebo pri hybridných cykloch tepla a elektrickej energie.

S-I cyklus

Siričito-jódový cyklus je trojstupňový termochemický cyklus na výrobu vodíka. Vyvinuli ho v 70. rokoch 20. storočia v General Atomics (San Diego, USA). [1] Je kandidátom na lacnú a účinnú výrobu vodíka pre vodíkovú ekonomiku, pretože nevyžaduje uhľovodíky, ako mnoho súčasných metód na výrobu vodíka.

Do reakcie vstupuje voda, jód a oxid siričitý. Všetky vstupné suroviny sú v tekutom skupenstve. V prvom kroku, ktorý je známy ako Bunsenova reakcia, reaguje voda s jódom a oxidom siričitým za vzniku kyseliny sírovej a jodovodíkovej pri teplote okolo 120° C. V druhom kroku sa kyselina sírová endotermicky rozkladá za vysokej teploty (800 - 1000° C) na vodu, kyslík a oxid siričitý. [1] V treťom kroku sa kyselina jodovodíkova endotermicky rozkladá na jód a vodík pri teplotách od 300 do 450° C. [1] Konečným produktom reakcie je vodík, jód a kyselina sírová. Jód a kyselina sírová sú recyklované a opakovane používané, preto teoreticky nie je produkovaný žiaden odpad. Hlavnou podmienkou S-I cyklu je zabezpečenie zdroja vysokopotenciálneho tepla. Takýmto zdrojom môže byť napríklad jadrová, geotermálna alebo slnečná energia.

Prvý krok:



Druhý krok:



Tretí krok:



S účinnosťou okolo 50% je S-I cyklus účinnejší ako elektrolýza, pretože teplo vstupujúce do reakcie nie je potrebné premieňať so stratami na elektrickú energiu. S ďalším nárastom teplôt bude rásť aj účinnosť cyklu. Nevýhodou je využitie kyseliny sírovej a jodovodíkovej, čo vedie k vysokým nárokom na chemickú odolnosť použitých materiálov.

V oblasti S-I cyklu je ešte potrebný výskum, ale predpokladá sa využitie S-I cyklu s vysokoteplotnými jadrovými reaktormi IV. generácie, ako vysokopotenciálnym zdrojom tepla. Jadrové reaktory IV. Generácie sú ešte vo výskume, ich prvé využitie v praxi sa predpokladá okolo roku 2030.

3.4 Produkcia vodíka z biomasy

Biomasa je biologický materiál, z ktorého je priamo alebo nepriamo (po premene bioplyn, bioetanol, bionaftu, bioolej) získavaná energia spaľovaním. Biomasu rozdeľujeme na odpadnú biomasu – odpady drevárskeho, papierenského, potravinárskeho priemyslu, poľnohospodárstva ale aj komunálny bioodpad a na cielene pestovanú biomasu – energetické byliny a rýchlorastúce dreviny. Biomasa obsahuje 10 – 80% vody, ktorá nepriaznivo vplýva na výhrevnosť biomasy. Preto je obsah vody znižovaný mechanicky alebo sušením biomasy.

3.4.1 Termochemické procesy na výrobu vodíka z biomasy

Pri termochemickej premene uhlíkatého materiálu pevnej/kvapalnej biomasy za prítomnosti splyňovacieho média a tepla získame bioplyn. Výhrevný energetický plyn, ktorý sa skladá hlavne z metánu (CH₄) a oxidu uhličitého (CO₂). Z bioplynu je možné z bioplynu parným reformovaním (opísaným v kapitole 3.1) vyrábať vodík.

Ďalším termochemickým procesom je reformovanie oxidom uhličitým. [15] Jedná sa o proces podobný parnému reformingu, s tým rozdielom, že časť vodnej pary je nahradená oxidom uhličitým. To vedie k produkcii syntézneho plynu s vyšším pomerom CO/H₂.

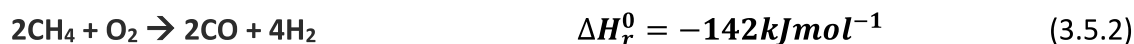
Reforming oxidom uhličitým:



Zmes vyrobená týmto spôsobom nie je vhodná na použitie v palivových článkoch, kvôli obsahu oxidu uhoľnatého. Výhodou tohto procesu je využitie skleníkového plynu – oxidu uhličitého.

Parciálna oxidácia je proces schopný produkovať vodík z bioplynu, ale aj z ťažkých uhľovodíkov (ťažký vykurovací olej, uhlie). Parciálna oxidácia môže prebiehať dvoma spôsobmi, katalyzovane za nižšej teploty (600 °C) alebo bez katalyzátora za vyššej teploty (1100 – 1500 °C) Jedná sa o exotermický proces a v porovnaní s parným reformovaním je výťažok vodíka nižší. Do procesu je možné pridať vodnú paru a tým skombinovať endotermický reforming a exotermickú oxidáciu a dosiahnuť bilančnú rovnováhu. Výsledný proces bude autotermný, to znamená, že do procesu nebude musieť byť dodávané teplo.

Parciálna oxidácia:



Tretím termochemickým procesom na výrobu vodíka je termické krakovanie. Vo všeobecnosti je termické krakovanie chemický proces pri ktorom sa uhľovodíky s dlhším reťazcom štiepia na uhľovodíky s kratším reťazcom – na nižší alkán a alkén. Keď však do procesu ako reaktant vstúpi najnižší uhľovodík – metán (CH₄) produktom reakcie bude čistý vodík a čistý uhlík, ktorý sa dá ďalej využiť, alebo je možné ho uskladniť a oproti oxidu uhličitému je skladovanie čistého uhlíka oveľa jednoduchšie. Reakcia prebieha pri teplote

okolo 750 °C a vyššej, bez prítomnosti kyslíka, takže nevzniká oxid uhličitý. Termické krakovanie metánu dosahuje pri 1200 °C stupeň premeny 78%. [14]

Termické krakovanie:



Katalytický parný reforming bioetanolu je chemický proces, ktorý prebieha podobne ako parný reforming (kapitola 3.1), v troch krokoch – parný reforming, konverzná reakcia a metanizácia. V prvej fáze je etanol (C₂H₅OH) privádzaný do reforméru, kde je pri teplote 750 - 800 °C a tlaku 3-5 MPa za prítomnosti katalyzátora reaguje s vodnou parou za vzniku jednoduchších uhľovodíkov (napríklad etén, acetón, vinylalkohol), ktoré ďalej reagujú s vodnou parou za vzniku oxidu uhoľnatého, oxidu uhličitého a vodíka.

Reformná reakcia:



Druhým krokom je konverzia oxidu uhoľnatého vo vysokoteplotnom a v nízokoteplotnom konvertore podľa vzorca (3.1.3). Posledným tretím krokom je metanizácia (3.1.4, 3.1.5).

Celková stechiometrická rovnica:



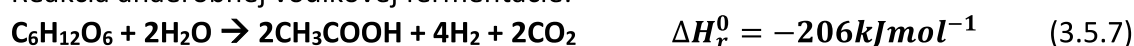
Všetky tri procesy môžu prebiehať v jednom reforméri simultánne za použitia vhodných katalyzátorov – napríklad Cu/ZnO pre reforming a Fe/Cr₂O₃ pre konverznú reakciu. [15]

3.4.2 Biotechnologická produkcia vodíka

Biomasu s nízkym obsahom vody je možné termochemickými procesmi zužitkovať, avšak keď má biomasa vysoký obsah vody je potrebné ju vlhkosti zbaviť, aby bola vhodná pre termochemické procesy. Druhá možnosť je využiť takúto biomasu biotechnologickými procesmi, kde sú reakcie katalyzované mikroorganizmami vo vodnom prostredí. Potenciál biotechnologických procesov je vysoký, pretože zužitkujú biomasu, ktorá doteraz nemala využitie, respektíve musela byť najskôr upravená (napríklad: kuchynský odpad, kal z čističiek odpadových vôd, komunálny odpad a odpadný materiál z poľnohospodárstva). Tieto procesy prebiehajú za nízkej teploty a nízkeho tlaku a delia sa na vodíkovú anaerobnú fermentáciu a fotofermentáciu. Pre baktérie žijúce vo vodnom prostredí, ktoré katalyzujú reakciu je dôležitá hodnota pH prostredia. Hodnota pH by sa mala pohybovať v rozmedzí 4 až 9, ale ideálne podmienky pre proces fermentácie je hodnota pH od 5 do 6. [16]

Vodíková anaerobná fermentácia je exotermická reakcia a prebieha bez prítomnosti svetla a bez prítomnosti vzduchu/kyslíka. Baktérie a prvoky rozkladajú molekuly glukózy na kyselinu octovú, oxid uhličitý a vodík.

Reakcia anaerobnej vodíkovej fermentácie:



Fotofermentácia je proces, pri ktorom fotosyntetické baktérie premieňajú organické zlúčeniny na vodík a oxid uhličitý. Reakcia prebieha tak ako vodíková fermentácia, bez prítomnosti kyslíka, ale na fotofermentáciu je potrebné svetlo.

Reakcia fotofermentácie:

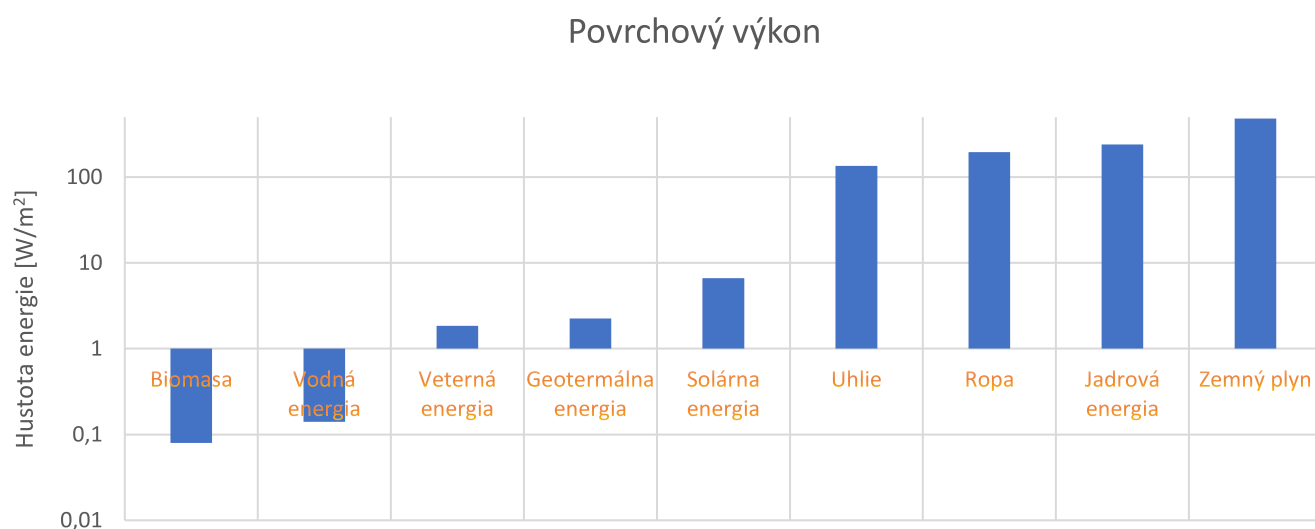


Výroba vodíka pomocou mikroorganizmov je sľubným spôsobom výroby vodíka, ale ešte stále je vo fáze výskumu. Hlavnou výhodou takejto technológie je využívanie biologických odpadov, ktoré dnes bez využitia zaťažujú životné prostredie.

Mimo uvedené možnosti existuje celá rada ďalších spôsobov výroby vodíka, pričom preferencie toho ktorého spôsobu vyplývajú z lokálnych dostupností surovín a energií, dopytu a predovšetkým z investičných a prevádzkových nákladov viac než z celkovej účinnosti procesu. Pre masívnu udržateľnú výrobu sa javí perspektívna výroba vodíka chemickými cyklami alebo vysokoteplotná elektrolýza v kombinácii s vysokopotencionálnym zdrojom tepla -reaktory tzv. Generácie IV.

4 Power-to-X

Energia vyrobená z obnoviteľných zdrojov energie predstavuje energiu s nízkymi alebo nulovými emisiami skleníkových plynov. Nevýhodou je však nižšia hustota energie v porovnaní s tradičnými fosílnymi zdrojmi energie. Ako je vidno z grafu (Obrázok č. 11), ktorý porovnáva výkon s plochou zemského povrchu, ktorý jednotlivé zdroje energie zaberajú, existuje obrovský nepomer medzi obnoviteľnými zdrojmi energie, ktoré nepresahujú výkon 10 W/m² a fosílnymi a jadrovými zdrojmi energie, ktoré majú povrchový výkon rádovo vyšší, od uhlia, ktoré má povrchový výkon 135 W/m², až po zemný plyn s povrchovým výkonom 482 W/m². [23] Pri plánovanom vyššom podiele obnoviteľných zdrojov v energetickom mixe, by to znamenalo potrebu zabráť omnoho viac plochy pre výrobu elektrickej energie na úkor životného prostredia. Napríklad ak by bol v Česku výkon elektrární, ktoré spaľujú fosílny zdroj energie (13 029 MW, 2019) nahradený obnoviteľnými zdrojmi (pri priemernom povrchovom výkone 2,2W/m²) tak by plocha, ktorá by bola potrebná na výrobu elektrickej energie činila 5,9 tisíc km² čo je územie väčšie ako Moravsko-sliezsky kraj. [24] Energetický mix by sa v takom prípade skladal 80% z obnoviteľných zdrojov energie a 20% z jadrovej energie.



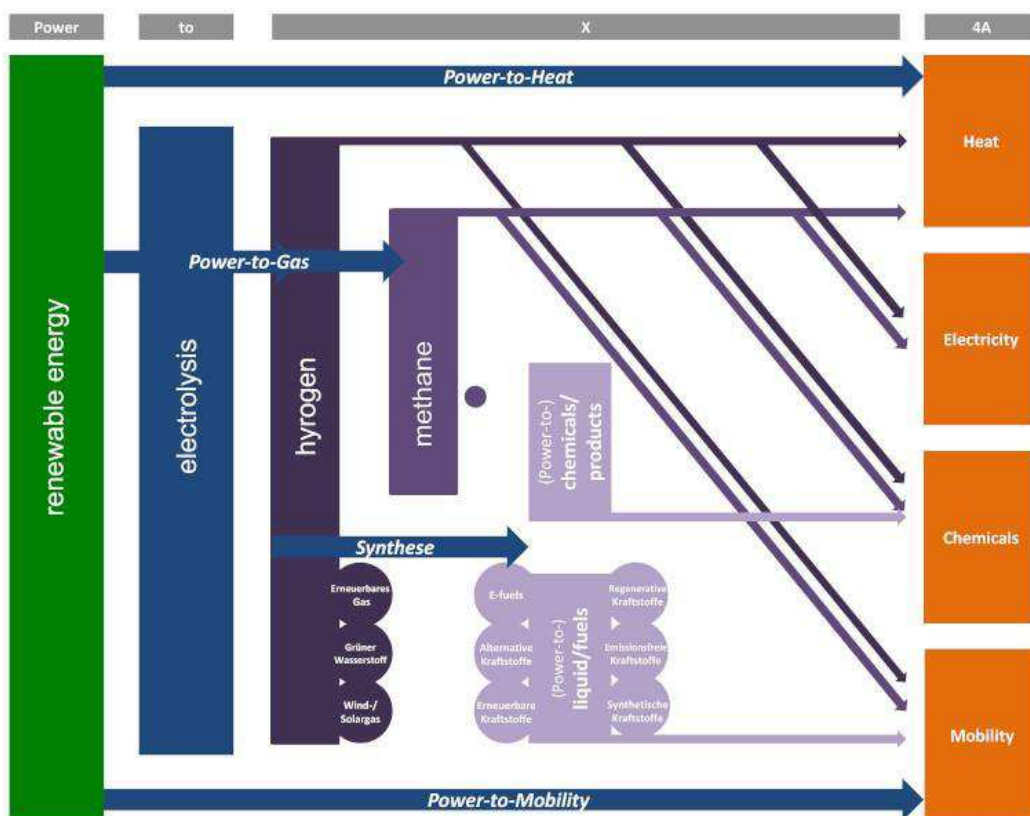
Obr 11. Graf povrchového výkonu [23]

Ďalším problémom, ktorý so sebou prinášajú obnoviteľné zdroje, je ich kolísavý výkon. Obnoviteľné zdroje sú v súčasnosti len doplnkovým zdrojom energie, hlavnú rolu hrajú tepelné a jadrové elektrárne, v ktorých je energia dodaná do siete veľmi dobre regulovateľná. Výzvou pre vedu a techniku je teda nájsť technologické riešenie veľkokapacitného využitia energie z obnoviteľných zdrojov, pretože súčasná elektrická sieť nie je prispôsobená na nestabilný výkon obnoviteľných zdrojov.

Stabilitu v elektrickej sieti, kde je hlavným zdrojom solárna, veterná alebo vodná energia, by zaisťovalo dočasné uskladnenie a následné zužitkovanie energie. Power-to-X je

koncept premeny a uloženia elektrickej energie pri rozsiahlom využívaní obnoviteľných zdrojov energie v rámci dekarbonizácie ekonomiky. V súčasnosti napreduje rozvoj solárnych a veterných elektrární. Podiel elektrickej energie vyrobenej v solárnych a veterných elektrárňach stúpa a ceny takto vyrobenej elektrickej energie klesajú. Avšak keď zohľadníme celkovú spotrebu energie- doprava, vykurovanie, priemyselné procesy, tak zelená energia je len zlomkom celkovej spotreby energie. Pri množstve procesov, ktoré sú naviazané na fosílna palivá ani nie je možné, aby všetky fungovali na elektrickú energiu, pretože niektoré jednoducho potrebujú palivo.

Riešením je Power-to-X (PtX), čo znamená Power- elektrická energia vyrobená z obnoviteľných zdrojov, sa premieňa na X. X predstavuje rôzne možnosti ukladania energie, môže to byť len dočasné úložisko elektrickej energie, alebo sa zelená elektrická energia premení na palivo, ktoré bude následne spaľované. Takéto ukladanie energie rieši problém regulácie obnoviteľných zdrojov.



Obr. 12. Schématické znázornenie Power-to-X [28]

Napríklad fotovoltaické elektrárne vyrábajú elektrickú energiu počas dňa, kedy je však nižší dopyt po elektrickej energii a v sieti je energie prebytok a ráno a večer počas najväčšieho dopytu po elektrickej energii fotovoltaická elektrárňa tento dopyt neuspokojí, pretože intenzita slnečného žiarenia je nižšia. Podobne to funguje aj pri veterných turbínach, ktoré sú závislé od rýchlosti vetra a niekedy vyrábajú príliš veľké množstvo energie a musia byť od siete odpojené aby ju nepreťažili a inokedy zas vyrábajú energie nedostatok. Power to X umožní ukladanie energie v čase, keď je energie prebytok, a následné využitie v čase keď produkcia elektrickej energie nie je dostatočná. Takýto systém umožňuje dekarbonizáciu nie len energetického, či dopravného, ale všetkých odvetví. PtX teda rieši problém regulácie nestabilných zdrojov elektrickej energie, ale na druhú stranu otvára problematiku akým spôsobom najefektívnejšie uskladniť energiu, aby bola k dispozícii v momente keď ju bude spotrebiteľ potrebovať. Konkrétnymi spôsobmi uskladnenia energie sa zaoberajú nasledujúce kapitoly.

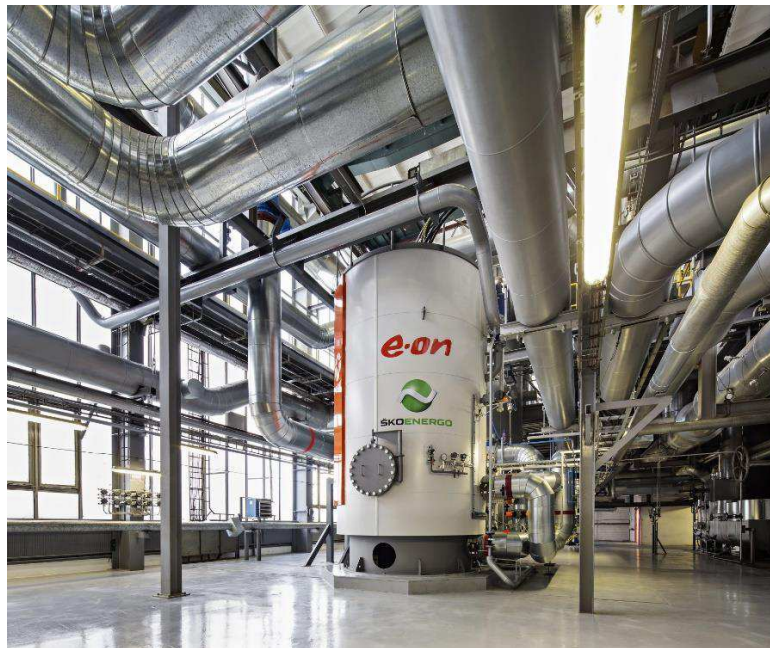
Možnosti dočasného úložiska energie alebo zeleného paliva patrí napríklad amoniak (Power-to-ammonia), teplo (Power-to-heat), metán (Power-to-methane) ale aj vodík (Power-to-Hydrogen).

4.1 Power to heat

Power to heat znamená produkovanie tepla zo zelenej energie tepelným čerpadlom alebo elektrickým kotlom. Tepelné čerpadlo využíva elektrickú energiu na prenos tepla z okolia (vzduch, voda, zem) do budov. Elektrický kotol priamo premieňa elektrickú energiu na teplo. Power to heat je možné využiť v centralizovaných ale aj v decentralizovaných systémoch. V prípade centralizovaných systémov je teplo vygenerované tepelným čerpadlom alebo veľkokapacitným elektrickým kotlom transportované sieťou potrubí spotrebiteľom. Pri decentralizovaných systémoch je z pravidla sám spotrebiteľ vlastníkom tepelného čerpadla alebo elektrického kotla a budovy sú vykurované jednotlivo.

Energia z obnoviteľných zdrojov môže byť takisto uložená do tepelného úložiska a to na dni až mesiace. Je to využiteľné pre oblasti s veľkými sezónnymi rozdielmi produkcie a spotreby elektrickej energie. Napríklad prebytočné teplo vyprodukované z obnoviteľných zdrojov v letných mesiacoch môže byť uchované v úložisku a využité na vykurovanie v zimných mesiacoch, tým sa zníži množstvo tepla vyprodukovaného z fosílnych palív. Tepelné úložisko je možné využívať aj opačným spôsobom a to uskladniť chlad v zime a využiť ho na chladenie v lete.

Príkladom Power-to-heat zariadenia je elektrický bojler (na Obr. 13.), prevádzkovaný spoločnosťami E.ON Česká republika a ŠKO-ENERGO v Mladej Boleslavi. Kotol je pripojený na tepláreň v Mladej Boleslavi. V čase nadprodukcie energie v sieti je elektrická energia ukladaná vo forme tepla pomocou elektród s napätím 6,3 kV, ktoré ohrievajú vodu vo valcovitej nádrži kotla. Na využitie uloženej energie je kotol napojený na tepelný výmenník, ktorý vyprodukované teplo prevedie do siete diaľkového vykurovania.



Obr. 13. Power-to-heat kotol v Mladej Boleslavi [25]

4.2 Power to gas

Power-to-gas (PtG) je proces premeny zelenej energie na plynný nosič energie, ako napríklad vodík alebo metán. PtG takisto využíva elektrolýzu na produkciu vodíka z obnoviteľného zdroja elektrickej energie, ktorý je pri reakcii s CO₂ následne za prítomnosti katalyzátora premenený na metán. Syntetický metán je priamou náhradou zemného plynu, taktiež umožňuje dlhodobé ukladanie energie a veľkokapacitný transport energie využívaním existujúcej infraštruktúry.

WindGas Falkenhagen je power-to-gas zariadenie vybudované v roku 2013, ktoré využíva veternú energiu na výrobu zeleného vodíka. [26] Vodík je vyrábaný v AEL článkoch o výkone 2 MW, ktoré sú schopné vyrobiť 360 m³ H₂ za hodinu. V roku 2018 bola vybudovaná ďalšia časť, v ktorej je vyrábaný syntetický zemný plyn (SNG) metanizáciou vodíka a oxidu uhličitého zo zariadenia na výrobu bio-etanolu.



Obr. 14. WindGas Falkenhagen [26]

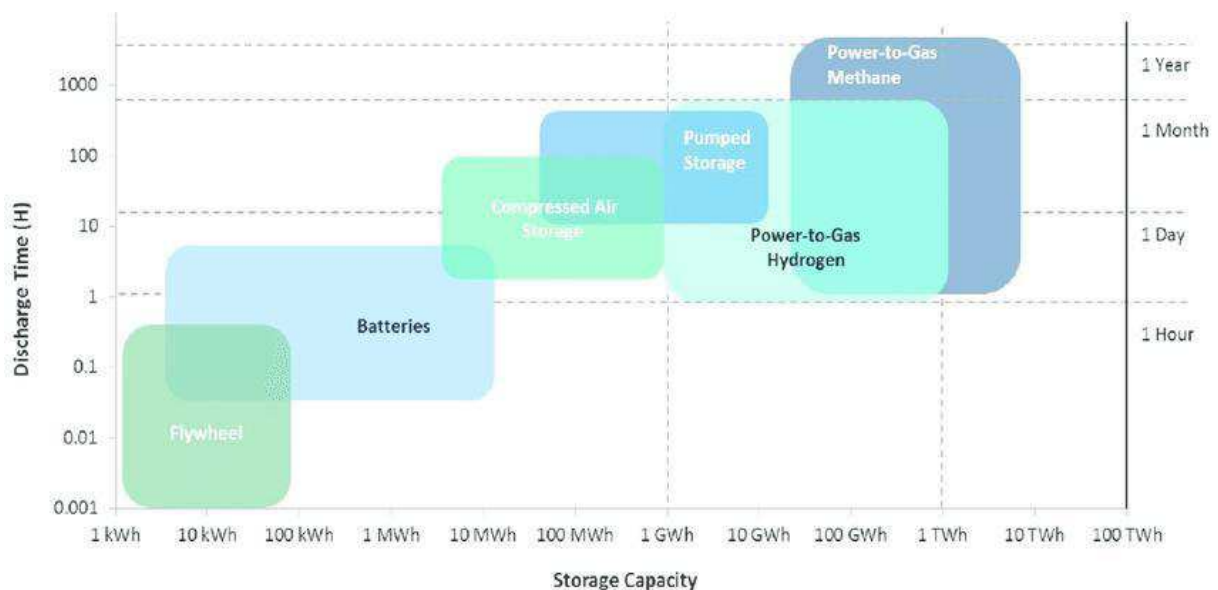
4.3 Power to liquid

Podobne ako u PtG to funguje aj pri Power-to-liquid (PtL), kde je elektrolýzou vody vyrábaný vodík za použitia zelenej energie. Následne sú z vodíka a oxidu uhličitého vyrábané syntetické palivá, ktoré sú náhradou súčasných fosílnych palív. Napríklad syntetický benzín, diesel a letecké palivá môžu byť vyrábané za pomoci zelenej energie. Okrem fosílnych palív môžu byť zo zeleného vodíka vyrábané chemikálie využívané v priemysle, ako napríklad metanol alebo amoniak (Power to chemicals).

Prvé PtL zariadenie v Európe je vo výstavbe v nórskom meste Porsgrunn. Herøya Industry Park plánuje vyrábať 10 miliónov litrov leteckého paliva v roku 2023. Do roku 2026 je v pláne výroba 100 miliónov litrov leteckého paliva. Palivo bude vyrábané z CO₂ zachyteného z atmosféry a vody s využitím 100% elektrickej energie z obnoviteľných zdrojov. [27] To je dostatok paliva pre 5 najvyťaženejších leteckých trás v Nórsku, pričom „zeleného paliva“ môže byť v palivovej zmesi do 50%. [27] Z pohľadu životného prostredia to znamená zníženie leteckých emisií o polovicu. Negatívnym dôsledkom využitia tejto technológie bude počiatočný nárast ceny leteniek, no v dlhodobom horizonte je predpokladaný následný mierny pokles ceny.

4.4 Power to hydrogen

Dlhodobé veľkokapacitné skladovanie elektrickej energie nie je prakticky využiteľné, ako je možné vidieť na Obr. 15. MWh elektrickej energie je možné uchovať v batériách rádovo v hodinách a dňoch. Avšak energiu uloženú vo vodíku (Power-to-Gas-Hydrogen) je možné uchovať mesiace a v metáne (Power-to-Gas-Methane) dokonca až roky. Preto má vodík ako nosič energie oproti klasickým zdrojom elektrickej energie výhodu. Avšak fyzikálne a chemické vlastnosti vodíka robia skladovanie zložitým problémom. Vodík má veľmi nízku hustotu ($0,0899 \text{ kg m}^{-3}$) a hlboko pod nulou ležiaci bod varu ($-252,882 \text{ °C}$). To znamená, že ak chceme uskladniť rozumne veľké množstvo energie, je potrebné plyný vodík buď stlačiť alebo ho skvapalniť.



Obr 15. Graf kapacity úložiska energie v závislosti na čase [39]

Power-to-Hydrogen (PtH) je proces, ktorý využíva elektrolýzu vody na výrobu vodíka a kyslíka pomocou elektrickej energie. Takto vyrobený vodík je univerzálnym nosičom energie, ktorý môže skladovaný ako stlačený plyn, v tekutom stave alebo v metalhydridovom zásobníku a následne môže byť premenený späť na elektrickú energiu v palivovom článku, alebo môže byť palivom spaľovacieho motora. Možnosť dlhodobého skladovania vodíka predstavuje hlavnú technologickú výhodu oproti elektrickej energii, kde je potrebná neustála regulácia medzi výrobou a spotrebou. Vodík má navrch v aj porovnaní s fosílnymi palivami v oblasti emisií, pretože pri spaľovaní vodíka je produktom len vodná para. Využívanie zeleného vodíka znižuje celkové emisie CO_2 vypúšťané do atmosféry, ale taktiež má potenciál zlepšiť kvalitu ovzdušia vo veľkomestách, kde kvôli spaľovaniu fosílnych palív v dopravných prostriedkoch vzniká smog škodlivý pre zdravie obyvateľov.

Power-to-Hydrogen zariadenie v rakúskom meste Linz bolo vybudované v roku 2019 s cieľom dodávať energiu pre miestnu oceľiareň, ktorá bola zásobovaná energiou z tepelnej elektrárne. V zariadení je inštalovaný PEM elektrolyzér Silyzer 300 spoločnosti Siemens energy o výkone 6 MW, účinnosťou 75%. [37] Súčasná generácia týchto elektrolyzérov dosahuje výkon rádovo v desiatkach MW, budúca generácia, ktorá by mala vzniknúť v horizonte 5 rokov by mala dosahovať výkon viac ako 100 MW.

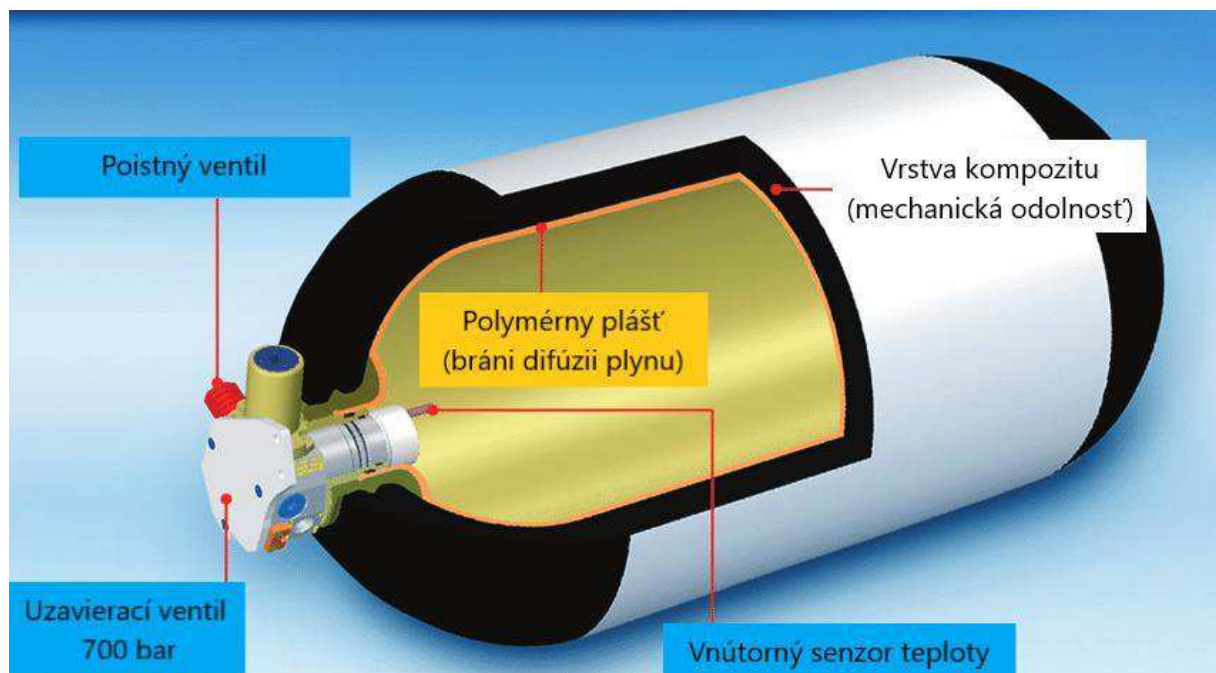


Obr. 16. PEM elektrolyzér spoločnosti Siemens Energy [36]

4.4.1 Skladovanie plynného vodíka

Pre stacionárne aplikácie sa používajú ocelové bezošvé fľaše z nízkouhlíkatej alebo legovanej oceli. Pre mobilné aplikácie sa používajú kompozitné tlakové nádoby. Objem nádob je až do 300 litrov. Vodík je obvykle stlačený na 350 bar (35 MPa) až 700 bar (70 MPa). Technologický limit kompozitnej vrstvy je 1000 bar (100 MPa). [29] Ako je možné vidieť na Obr. 17. vnútorná vrstva kompozitných fliaš je tvorená tenkou vrstvou kovu prípadne špeciálneho polyméru, ktorá zabraňuje úniku molekúl vodíka cez vonkajšiu vrstvu. Tá je vyrobená z kompozitu a má funkciu mechanického odporu voči stlačenému vodíku. Na stlačovanie vodíka sa používajú najmä piestové kompresory. Na stlačenie vodíka na 700 bar je potrebná energia o hodnote 6 kWh/kg vodíka. [31] To znamená, že pri naplnení nádrže s kapacitou 10 kg H₂ na tlak 700 bar na stlačenie je potrebné 216 MJ energie, čo je 18% energie uloženej v palive. Vodík stlačený na tlak 700 bar má však stále objemovú hustotu energie 5,6 MJ/l čo je asi 6x menej ako benzín (34,2 MJ/l).

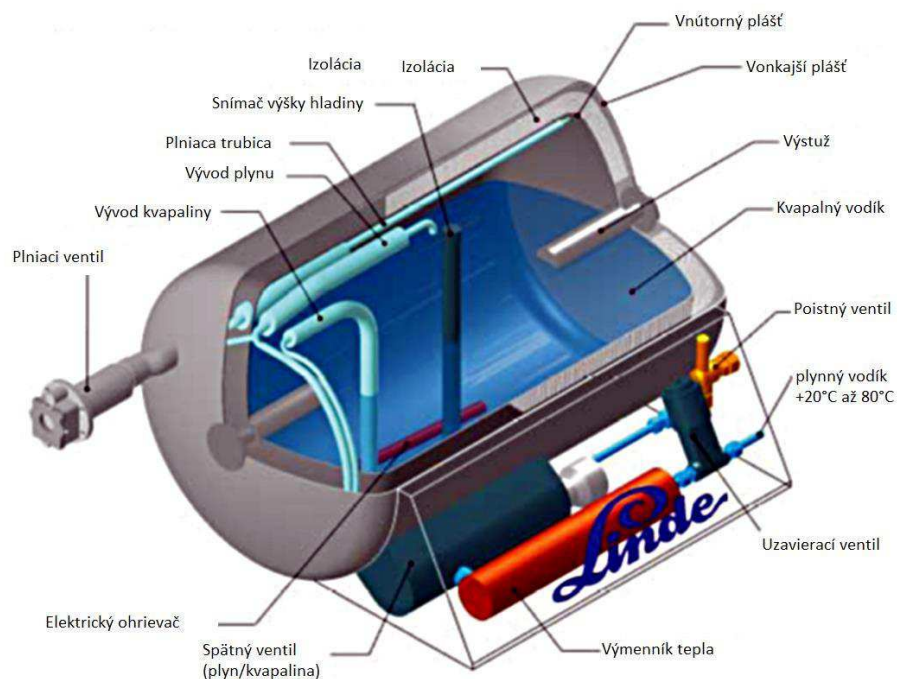
Zvýšenie objemovej energetickej hustoty sa dá dosiahnuť skvapalnením vodíka, ktorým sa bude zaoberať ďalšia kapitola.



Obr. 17. Nádrž na vodík stlačený na 70 MPa [30]

4.4.2 Skladovanie kvapalného vodíka

Pri skladovaní kvapalného vodíka je potrebné plynný vodík schladiť pod teplotu varu ($-252,882^{\circ}\text{C}$ pri tlaku $0,1\text{ MPa}$) a následne skladovaný vodík udržiavať pod touto teplotou. To vytvára zvýšené nároky na energiu a použité materiály. Pre skladovanie vodíka v kvapalnej fáze sa používajú viacvrstevné nádoby s veľmi dobrými izolačnými vlastnosťami a maximálnym pretlakom 5 bar . Nádrže sa skladajú z vnútornej časti, v ktorej sa nachádza kvapalný vodík a vonkajšej časti, tá má teplotu okolia. Vnútoraná nádoba je pokrytá viacerými vrstvami kovovej fólie na zníženie tepelného žiarenia a je spojená s vonkajšou nádobou upevnením, ktoré má vhodné mechanické ale aj tepelno-izolačné vlastnosti. Zvyšný priestor medzi nádobami tvorí vákuum, kvôli zabráneniu prechodu tepla. Napriek všetkým opatreniam dochádza počas skladovania kvapalného vodíka kvôli prechodu tepla k postupnému odparovaniu vodíka, to spôsobuje zvyšovanie tlaku v nádobe. Preto musia byť tieto nádoby vybavené pretlakovým mechanizmom, ktorý reguluje tlak v nádobe odpúšťaním odpareného vodíka. Straty pri takomto spôsobe skladovania vodíka sú 3% hm za deň. Odparený vodík, ktorý je vypustený z nádoby je možné zachytávať a ďalej využiť alebo uskladniť v tlakovej fľaši. Energia potrebná na skvapalnenie vodíka predstavuje 40% energie uložennej v palive. [29]



Obr. 18. Nádrž na kvapalný vodík [32]

4.4.3 Metalhydridový zásobník

Alternatívnym spôsobom skladovania vodíka je uloženie v pevnom skupenstve, v metalhydridovom zásobníku. Jedná sa o skladovanie vodíka o vysokej energetickej hustote a nízkom tlaku (od atmosferického tlaku po tlak niekoľko barov) [44]. Rozličné kovy dokážu disociovať molekulu H_2 a chemisorpciou pohltiť vodíkové katióny do kovovej kryštálovej mriežky. Jedná sa najmä o elektropozitívne prvky ako napríklad Skandium, Ytrium, Lanthanoidy, Aktinoidy a prvky 4. a 5. skupiny. Na skladovanie vodíka však nemajú samostatné prvky vhodné vlastnosti, napríklad nízka kapacita skladovateľného vodíka alebo vysoká teplota tvorby a rozkladu hydridu. Preto sú používané zliatiny ($MmNi_5$, $TiFe$, $LaNi_5$, $TiMn_{1.5}$), ktoré majú lepšie vlastnosti ako samostatné prvky. [38]

Absorpcia a desorpcia vodíka:



Kde M je zliatina a x je koncentrácia vodíka. Absorpcia vodíka je exotermický proces, preto je pri ukladaní vodíka uvoľňované teplo. Naopak uvoľňovanie vodíka z hydridu je endotermický proces. Metalhydridový zásobník dokáže pracovať pri teplotách v závislosti od použitého kovu, od mínusových teplôt až po teploty okolo $300^\circ C$. [44] Hydridy ponúkajú kompaktné uloženie energie v podobe vodíka za nízkeho tlaku a nízkej teploty. Na druhú stranu je zásobník naplnený pevnou metalhydridovou štruktúrou, ako je možné vidieť na Obr. 19 a to zapríčiňuje vysokú váhu zásobníka. To spôsobuje problém pri mobilných aplikáciách tejto technológie. Zásobník na uloženie niekoľkých kilogramov vodíka dosahuje váhy v stovkách kilogramov.

Technológia ukladania vodíka v pevnom skupenstve stále patrí medzi alternatívne spôsoby. Hlavnú rolu v skladovaní vodíka hrajú stlačený a kvapalný vodík.

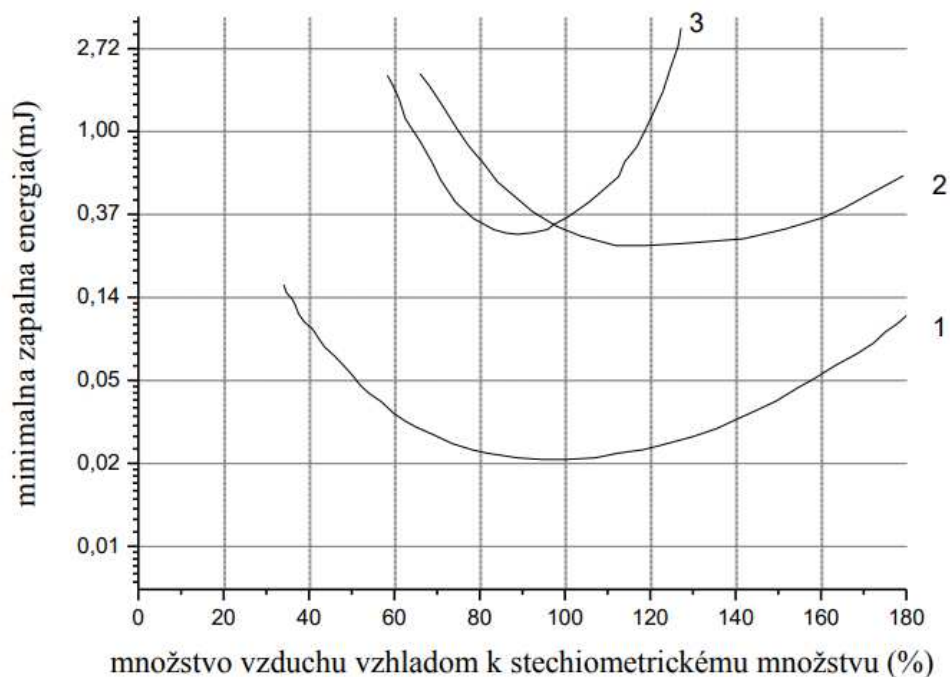


Obr. 19. Metalhydridový zásobník na vodík [43]

5 Spaľovanie

5.1 Vodíkový spaľovací motor

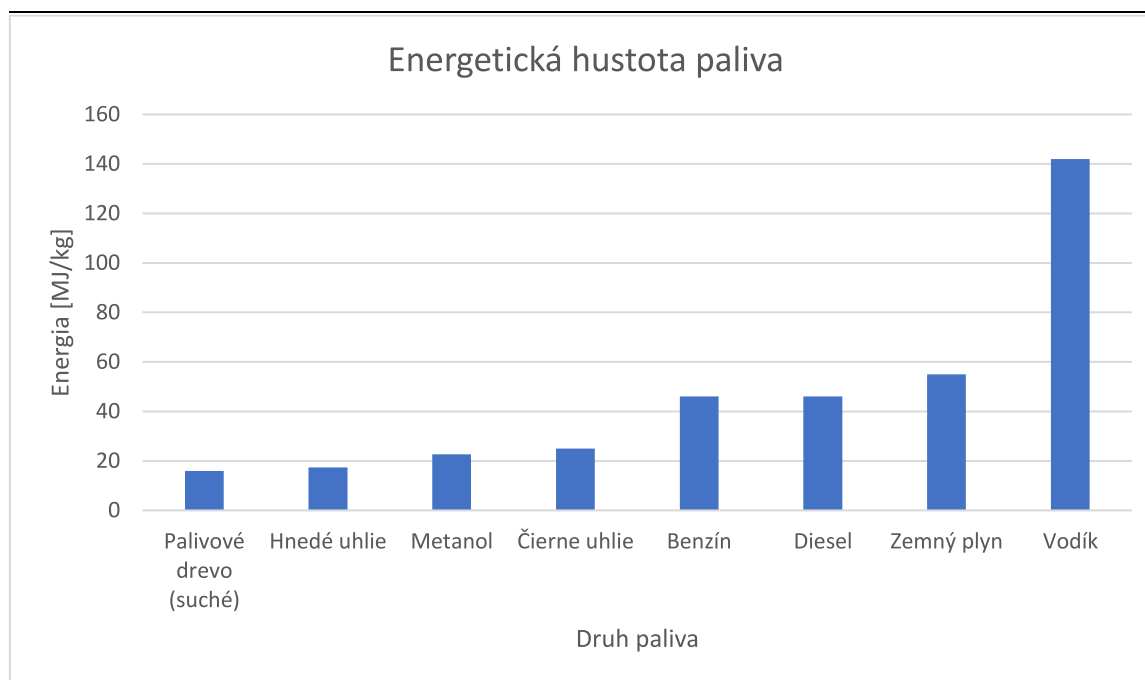
Vodík tvorí so vzduchom v rozsahu koncentrácií 4-75% objemu horľavú zmes a v rozsahu koncentrácií 19-59% výbušnú zmes. Vodík má taktiež veľmi nízku zápalnú energiu.



Obr. 20. Graf závislosti medzi minimálnou zápalnou energiou a množstvom vzduchu [42]

1- Vodík, 2- Propán, 3- Metán

Široký rozsah koncentrácie horľavej zmesi a nízka iniciačná energia spôsobujú pri spaľovaní vodíka v spaľovacích motoroch problémy. Pri ideálnom spaľovaní vodíka so vzduchom v spaľovacom motore je vodík vznietený iskrou zo sviečky v ideálnom momente a produktom reakcie je vodná para. Avšak kvôli vlastnostiam vodíka často dochádza k predčasnému vznieteniu a tým pádom k neefektívnemu chodu motora respektíve môže dôjsť aj k poškodeniu motora. Vhodnou konštrukciou motora je možné eliminovať alebo obmedziť predčasné zapálenie zmesi. Pri spaľovaní vodíka so vzduchom za vysokých teplôt dochádza taktiež k produkcii emisií v podobe oxidov dusíka (NO_x). V závislosti na prevádzkových podmienkach je vodíkový spaľovací motor schopný produkovať takmer nulové emisie, ale aj značné množstvo emisií oxidu dusíka. Vodíkový spaľovací motor pracuje na princípe Ottovho cyklu. Účinnosť sa pohybuje okolo 42%. [40]



Obr. 21. Energetická hustota paliva [22]

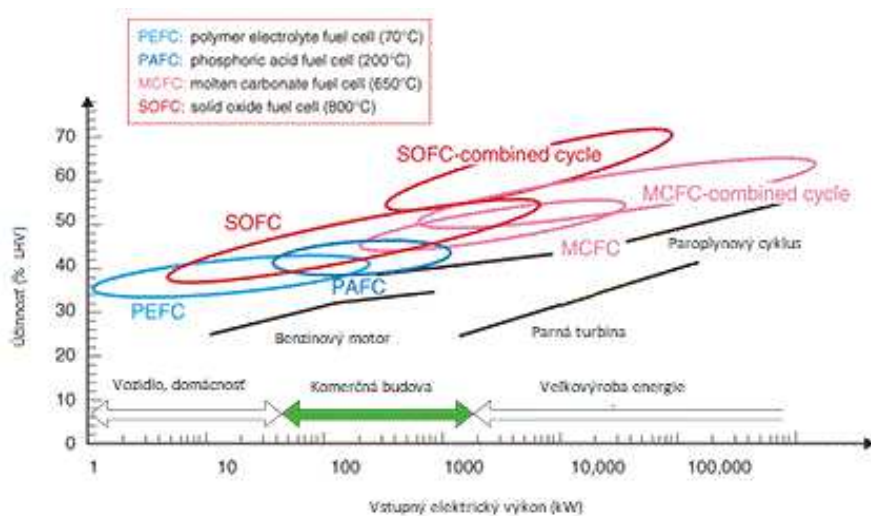
Palivo	Metán CH ₄	Vodík H ₂
Molekulová hmotnosť	16	2
Spalné teplo [MJ/Nm ³]	37,5	12,7
Spalné teplo [MJ/kg]	55,5	141,9

Tabuľka 2. Porovnanie metánu a vodíka [43]

Ako je možné vidieť z porovnania spálneho tepla vodíka a metánu (Tabuľka 2.), pri bežných podmienkach má metán približne 3x väčšie spálne teplo ako vodík. Avšak ak sa spálne teplo vzťahuje na hmotnosť a nie na objem, prevyšuje vodík viac ako dvojnásobne všetky bežné palivá spaľovacích motorov (Obrázok 20.). Preto je dôležitá akumulácia vodíka nielen pri jeho skladovaní, ale taktiež pri spaľovaní vodíka v spaľovacom motore.

5.2 Palivový článok

Palivový článok je zariadenie, ktoré premieňa elektrochemickou reakciou chemickú energiu uloženú v palive na elektrickú energiu. V porovnaní s tepelnými strojmi majú palivové články vyššiu účinnosť, celková účinnosť môže dosahovať až 90% (35-60% elektrická energia, 30-60% tepelná energia). Výhodou palivových článkov je taktiež to, že neobsahujú žiadne pohyblivé časti, ktoré by znižovali účinnosť a pracujú takmer bez škodlivých emisií. Nevýhodou sú na druhej strane vysoké náklady, drahé konštrukčné materiály a použitie vzácnych prvkov.



Obrázok 22. Porovnanie palivových článkov a iných spôsobov výroby elektrickej energie [41]

Palivový článok sa skladá z dvoch prepojených elektród (anóda a katóda) medzi ktorými sa nachádza elektrolyt, ktorý sprostredkúva prenos elektrického náboja z jednej elektródy na druhú. Na anódu je privádzaný vodík a na katódu je privádzané oxidačné činidlo – kyslík. Medzi elektródami vzniká napätie a dochádza k prúdeniu elektrického prúdu obvodom.

Palivové články delíme podľa prevádzkovej teploty na nízko- a stredne teplotné (60-130°C), stredne teplotné (160-220°C) a vysokoteplotné (600-1050°C). Podľa typu elektrolytu delíme palivové články na AFC- palivové články s alkalickým elektrolytom, PEM – palivové články s polymérnou elektrolytickou membránou, PAFC- palivové články s kyselinou fosforečnou, MCFC palivové články s taveninou alkalických uhličitanov a SOFC- palivové články s pevným oxidom.

6 Záver

Cieľom bakalárskej práce bolo oboznámiť sa s technológiami na výrobu vodíka a zhodnotiť ich vplyv na životné prostredie, ako aj ich využitie pri dekarbonizácii ekonomiky a procesoch Power-to-X. Pri tom je potrebné myslieť na ich energetickú účinnosť, potenciál širokého využitia a výrobné možnosti.

Úvodnou témou práce je vodík ako taký, jeho fyzikálne a chemické vlastnosti, výskyt a súčasné využitie. Pretože vlastnosti vodíka sú veľmi špecifické v porovnaní s konvenčnými palivami, je potrebné tieto špecifiká brať do úvahy pri procesoch výroby a skladovaní vodíka. Ďalšia časť práce sa zaoberá spôsobmi výroby vodíka. Od tradičného spôsobu výroby parným reformovaním a nízkoteplotnou elektrolýzou cez menej konvenčný spôsob vysokoteplotnou elektrolýzou až po alternatívne spôsoby ako sú termochemické cykly štiepenia vody, či produkcia vodíka z biomasy. Ďalší tematický celok sa zaoberá procesmi Power-to-X a spôsobom skladovania vodíka, patrí tu uloženie stlačeného vodíka, skvapalneného vodíka alebo uloženie v pevnom skupenstve. Posledná časť práce sa zaoberá spaľovaním vodíka, kde sú popísané dva spôsoby, spaľovanie v spaľovacom motore a spaľovanie v palivovom článku.

S útlmom výroby energie spaľovaním fosílnych palív vzniká v energetickom sektore diera, ktorú postupne nahrádzajú obnoviteľné zdroje energie. Samotné veterné, vodné a solárne elektrárne nie sú schopné plnohodnotne nahradiť odstavené tepelné elektrárne, pretože ich výkonnostná špička nezodpovedá energetickým špičkám na strane spotreby. Aby bolo možné fungovať s vysokým podielom obnoviteľných zdrojov na energetickom mixe, je potrebné energiu uskladniť v čase keď výroba prevyšuje spotrebu a naopak, spotrebúvať uložené zásoby v čase, keď výroba nestačí uspokojiť spotrebu. Power-to-X ponúka rozličné možnosti uloženia energie v čase prebytku. Napríklad ukladanie energie vo forme tepla, syntetických palív a jednou z možností je aj uloženie energie vo forme vodíka. Zelený vodík je produkovaný elektrolýzou za využitia elektrickej energie z obnoviteľných zdrojov. Na masívnu produkciu zeleného vodíka sú potrebné vhodné klimatické podmienky, dostatok vody a hojnosť využiteľnej zelenej energie. Takéto podmienky nie sú vo všeobecnosti bežné, preto je potrebná infraštruktúra, ktorá by zabezpečila distribúciu a skladovanie zelenej energie v lokalitách, kde nie je možné využitie obnoviteľných zdrojov energie. V súčasnosti neexistuje infraštruktúra, ktorá by umožňovala prechod na vodíkové hospodárstvo a preto sa momentálne investuje, hlavne v Európe do budovania infraštruktúry a do pilotných projektov Power-to-X, ktoré urýchlia dekarbonizáciu ekonomiky a umožnia prechod od dlhodobu neutržateľného spaľovania fosílnych palív k obnoviteľným zdrojom energie.

7 Zdroje:

- [1] JANÍK Luděk a DLOUHÝ Petr. Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku. iDNES.cz [Online]. 28.1.2008. Dostupné z: https://www.idnes.cz/technet/technika/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku.A080127_234744_tec_technika_vse
- [2] IEA. The Future of Hydrogen [Online]. IEA, Paris. 2019. Dostupné z: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- [3] IRENA. Innovation landscape for a renewable-powered future: Solutions to integrate variable renewables [Online]. 2019. Dostupné z: <https://irena.org/innovation/Solutions-for-a-Renewable-Powered-Future/Solution-XI-Power-to-X-solutions>
- [4] ČESKÁ VODÍKOVÁ TECHNOLOGICKÁ PLATOFORMA (HYTEP – Hydrogen Technology Platform). Strategická výzkumná agenda vodíkových technologií [Online]. 2010. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/cs/platforma/informace-o-platforme/dokumenty-ke-stazeni>
- [5] M. EL-SHIMY. Overview of Power-to-Hydrogen-to-Power (P2H2P) systems based on variable renewable sources. Cairo, Egypt, Electric Power and Machines Departement Ain Shams University. 2017
- [6] <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>
- [7] VŠCHT. Vodík: vlastnosti, výroba a využití [Online]. 2007. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~nadhernl/projektIV/vodik.html>
- [8] EURÓPSKA ÚNIA, EURÓPSKA KOMISIA. SPRÁVA KOMISIE EURÓPSKEMU PARLAMENTU A RADE o pokroku v oblasti konkurencieschopnosti v sektore čistej energie [online]. Brusel. 2020 Dostupné z: [https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/detail?ref=COM\(2020\)953&lang=sk](https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/detail?ref=COM(2020)953&lang=sk)
- [9] SMOLINKA, GÜNTHER (Fraunhofer ISE), GARCHE(FCBAT). Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien [Online]. 2011 Dostupné z: <https://www.now-gmbh.de/wp-content/uploads/2020/09/now-studie-wasserelektrolyse-2011.pdf>
- [10] FISCHER. Chemie Ingenieur Technik 61. (1989)
- [11] KATEDRA CHEMIE, UJEP. Výroba a použití vodíku [online]. Ústí nad Labem. Dostupné z: https://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/VODIK_vyroba_a_pouziti.pdf
- [12] TKÁČ, STEHLÍK. Centrální výroba vodíku [online]. 2017. Chemické listy 111, 121-128. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/31/31>
- [13] KOLMANOVÁ Marie. Vysokoteplotní elektrolýza: „čistá“ výroba vodíku s možností zpětné konverze [online]. 2016. Technický týdeník. Dostupné z: https://www.technickytydenik.cz/rubriky/veda-vyzkum-inovace/vysokoteplotni-elektrolyza-cista-vyroba-vodiku-s-moznosti-zpetne-konverze_35526.html
- [14] STÜCKRAD Stefan. Headline:Crack it: Neue Technologie ermöglicht fossile Energie ohne klimaschädliche Treibhausgase [online]. 2015. IASS Potsdam Institute for Advanced Sustainability Studies. Dostupné z: <https://www.iass-potsdam.de/en/news/crack-it-new-technology-produces-energy-fossil-fuel-without-carbon-dioxide>

-
- [15] ČESKÁ VODÍKOVÁ TECHNOLOGICKÁ PLATFORMA. Výroba vodíku z biomasy [online]. Řež. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/cs/vodik/informace-o-vodiku/vyroba-vodiku/666-vyroba-vodiku-z-biomasy>
- [16] FANG, LIU, ZHANG. Characterization of a Hydrogen-Producing Granular Sludge [online]. 2001. The University of Hong Kong, Hong Kong. Dostupné z: <http://web.hku.hk/~hrechef/2002-2003/2002-Characterization%20of%20a%20hydrogen-producing%20granular%20sludge.pdf>
- [17] LINDE-ENGINEERING. Hydrogen [online]. Dostupné z: https://www.linde-engineering.com/en/images/H2_1_1_e_12_150dpi_NB_tcm19-4258.pdf
- [18] ROGNER, KHAN. Comparing energy options. [online]. 1998. IAEA Bulletin 40-1 (1998). Dostupné z: <https://www.iaea.org/sites/default/files/publications/magazines/bulletin/bull40-1/40104080206.pdf>
- [19] HYDROGEIT. H2 Production by Water Electrolysis – Trends [online]. 2017. Dostupné z: <https://www.h2-international.com/2017/06/06/h2-production-by-water-electrolysis-technology-trends/>
- [20] ITM POWER. Dostupné z: https://www.wikiwand.com/en/ITM_Power
- [21] HARTVIGSEN, ELANGO VAN, NICKENS. Test of High Temperature Electrolysis ILS Half Module [online]. Ceramtec, Salt Lake City, 2007. Dostupné z: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/pdp_26_hartvigsen.pdf
- [22] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Heat Values of Various Fuels [online]. Dostupné z: <https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>
- [23] SMIL. Power Density Primer: Understanding the Spatial Dimension of the Unfolding Transition to Renewable Electricity Generation (Part I – Definitions) [online]. 2010. Dostupné z: <http://vaclavsmil.com/wp-content/uploads/docs/smil-article-power-density-primer.pdf>
- [24] ČESKÁ SPOLEČNOST PRO VĚTRNOU ENERGIÍ. Energetický mix ČR [online]. Dostupné z: <https://www.csve.cz/clanky/energeticky-mix-cr/485>
- [25] ŠKODA Media Services. ŠKO-ENERGO, dodavatel energie pro společnost ŠKODA AUTO, posiluje stabilitu sítě pomocí inovativního elektrodového kotle [online]. 4. 11. 2016. Dostupné z: https://cdn.skoda-storyboard.com/2016/11/161104_%C5%A0KO-ENERGO-posiluje-stabilitu-s%C3%ADt%C4%9B-pomoc%C3%AD-elektrodov%C3%A9ho-kotle.pdf
- [26] STORAGE4EU. WindGas for the Energy Transition with Uniper's Power-to-Gas Plant [online]. 15. 10. 2018. Dostupné z: <https://ease-storage.eu/news/windgas-for-the-energy-transition-with-unipers-power-to-gas-plant-in-falkenhagen/>
- [27] FUELCELLSWORKS. Norsk e-fuel is planning europe's first commercial plant for hydrogen based renewable aviation fuel in norway [online] 9.6.2020. Dostupné z: <https://fuelcellsworks.com/news/norsk-e-fuel-is-planning-europes-first-commercial-plant-for-hydrogen-based-renewable-aviation-fuel-in-norway/>
- [28] HYDROGEIT. What exactly is power-to-X? [online]. 03.06.2019. Dostupné z: <https://www.h2-international.com/2019/06/03/what-exactly-is-power-to-x/>
-

-
- [29] MINISTERSTVO PRŮMYSLU A OBCHODU. Vodíková strategie ČR [online]. 26.7.2021. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/rozcestnik/pro-media/tiskove-zpravy/2021/7/3VL-03-Vodikova-strategie_v030b.pdf
- [30] EBERLE, ULRICH. A Fuel Cell Electric Vehicle based on the Chevrolet Equinox [online]. 2016. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Type-IV-70-MPa-compressed-gaseous-hydrogen-vessel_fig4_308420229
- [31] SHEFFIELD, FOLKSON. Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance [online]. 2014. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/compressed-hydrogen#:~:text=Compression%20of%20hydrogen%20is%20an,et%20al.%2C%202009>
- [32] KRISHNA, RAHUL. Hydrogen Storage for Energy Application [online]. 2012. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Liquid-hydrogen-storage-tank-system-horizontal-mounted-with-double-gasket-and-dual-seal_fig2_257924806
- [33] EURÓPSKA ÚNIA, EURÓPSKA KOMISIA. Stratégia EÚ pre integráciu energetického systému [online]. 8.7.2020. Dostupné z: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/energy_system_integration_strategy_.pdf
- [34] EURÓPSKA ÚNIA, EURÓPSKA KOMISIA. Vodíková Stratégia [online]. 8.7.2020. Dostupné z: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen_strategy.pdf
- [35] NEL. Atmospheric Alkaline Electrolyser [online]. Dostupné z: <https://nelhydrogen.com/product/atmospheric-alkaline-electrolyser-a-series/>
- [36] SIEMENS ENERGY. Silyzer 300 [online]. Dostupné z: <https://www.siemens-energy.com/global/en/offerings/renewable-energy/hydrogen-solutions.html#Portfolio>
- [37] KUHN, SIEMENS ENERGY. Electrolysis / eFuels [online]. Dostupné z: <https://www.wko.at/site/OEGEW/Veranstaltungen/co-electrolysis-and-synthesis.pdf>
- [38] MODI, AGUEY-ZINSOU. Room Temperature Metal Hydrides for Stationary and Heat Storage Applications: A Review [online]. 9.4.2021. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2021.616115/full#F4>
- [39] MOORE, JASON. A Critical Study of Stationary Energy Storage Policies in Australia in an International Context: The Role of Hydrogen and Battery Technologies, Comparison of discharge time vs capacity of energy storage technologies [online]. 2016. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Comparison-of-discharge-time-vs-capacity-of-energy-storage-technologies-24_fig2_306523823
- [40] VOKÁČ. Budoucnost je podle BMW vodíková. Nový motor funguje jako diesel [online]. 8.7.2009. Dostupné z: https://www.idnes.cz/auto/zpravodajstvi/budoucnost-je-podle-bmw-vodikova-novy-motor-funguje-jako-diesel.A090321_181748_automoto_vok
- [41] HAYASHI, YOKOO, YOSHIDA, ARAI. Solid Oxide Fuel Cell Stack with High Electrical Efficiency, Fuel cells and other electric generators [online]. Dostupné z: <https://www.ntt-review.jp/archive/ntttechnical.php?contents=ntr200910sf3.html>
- [42] ÚSTAV ENERGETIKY FAKULTY STROJNÍ ČVUT V PRAZE. Graf závislosti mezi minimální zápalnou energiou a množstvom vzduchu [online]
-

[43] FRAUNHOFER IFAM, Jahresbericht 2010/2011 [online]. Dostupné online:
https://www.ifam.fraunhofer.de/content/dam/ifam/de/documents/Jahresberichte/jahresbericht2010_fraunhofer_ifam.pdf

[44] TÜV SÜD. Energiewelt Wasserstoff [online]. Dostupné z: <https://www.tuvsud.com/de-de/branchen/energie/erneuerbare-energien/brennstoffzellen-wasserstoffzellen>