



Education in Hydrogen Technologies Area

# VÝROBA VODÍKU A BEZPEČNOST



Co-funded by  
the European Union

Project is supported  
within the Erasmus+ programme  
2021-1-CZ01-KA220-VET-000028073

obsah .....	2
Úvod .....	4
1 Vodík.....	6
1.1 Vlastnosti vodíku .....	6
1.2 Historie .....	7
2 Výroba vodíku z fosilních paliv .....	9
2.1 Parní reformování.....	9
2.2 Parciální oxidace.....	12
2.3 Výroba vodíku z rafinérských plynů .....	14
2.4 Ostatních technologie výroby vodíku z fosilních paliv .....	14
3 Výroba vodíku z obnovitelných zdrojů .....	16
3.1 Elektrolýza vody .....	17
3.2 Alkalická elektrolýza vody .....	18
3.3 Elektrolýza vody s polymerovým elektrolytem .....	19
3.4 Vysokoteplotní elektrolýza.....	19
3.5 Termochemické cykly štěpení vody .....	20
3.6 Fotoelektrolýza vody .....	21
3.7 Ostatní technologie .....	21
3.8 Výroba vodíku z BIO zdrojů .....	22
4 Palivové články .....	27
4.1 Základní rozdělení palivových článků .....	28
5 Bezpečnost a uskladnění vodíku .....	30
1.1. Bezpečnost při manipulaci s vodíkem.....	31
5.1 Biologické účinky .....	32
5.2 Skladování vodíku v plynné fázi.....	32
5.3 Skladování vodíku v kapalném skupenství v kryogenních nádobách.....	34
5.4 Skladování vodíku ve formě hydridů .....	36
5.5 Bezpečnost v automobilovém odvětví .....	40
6 Závěr .....	42
7 Seznam použité literatury: .....	43

*Financováno Evropskou unií. Vyjádřené názory a stanoviska jsou však pouze názory a stanoviska autora (autorů) a nemusí nutně odrážet názory a stanoviska Evropské unie nebo Evropské výkonné agentury pro vzdělávání a kulturu (EACEA). Evropská unie ani EACEA za ně nemohou nést odpovědnost.*

Přes svůj obrovský potenciál pro průmysl i energetiku byl vodík dlouho na okraji pozornosti energetiky. Jeho nevýhodou je, že ho v přírodě téměř nenajdeme v čisté a využitelné podobě. Vodík je totiž velmi reaktivní plyn a vyskytuje se převážně ve sloučeninách. Pro masivnější využití se získává například z vody nebo metanu.

Jeho přednosti jsou ale značné, a proto je jeho využití v posledních letech na vzestupu. Vodík může skvěle sloužit pro skladování energie, a udržet ji bez velkých ztrát po dobu měsíců. To je obrovská výhoda ve srovnání s akumulátory, které elektrickou energii efektivně skladují pouze v rámci dnů.

Pro schopnost konzervovat elektrickou energii se s vodíkem počítá jako se způsobem, kam ukládat energii vyráběnou z obnovitelných zdrojů, jejíž přísun není stabilní.

Předností vodíku je mnoho. Vodík je nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru a třetím nejrozšířenějším prvkem na Zemi a je vázán v mnoha sloučeninách. Neomezené množství je ho obsaženo ve vodě, je také základem veškerých organických látek, a především je obsažen ve všech uhlovodíkových palivech, která se používají. Vodík má vysokou hustotu energie (vztaženo na jednotku hmotnosti) a dá se transportovat i skladovat. Při použití vodíku jako paliva je jeho hlavní výhodou čistota spalování. Pokud se vodík použije v motorech s vnitřním spalováním nebo v palivových článcích, vznikne tepelná, mechanická či elektrická energie a neškodný produkt – voda. Nevznikne odpadní CO<sub>2</sub> ani další složky, které jsou průvodním jevem při spalování jakéhokoliv tuhého, kapalného nebo plynného uhlovodíkového paliva. CO<sub>2</sub> je hlavní složkou skleníkových plynů a vodíková energetika by především měla omezit jejich tvorbu. Problémem zůstávají oxidy dusíku vznikající ve spalovacím prostoru vodíkového motoru. Jejich množství závisí na přebytku kyslíku, teplotě, tlaku a době zdržení spalin při vysokých teplotách ve spalovacím prostoru. <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů [online]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2006/08%20-%20Brandejska.pdf>

## **Barvy vodíku**

Vodík se dnes získává různými způsoby a podle toho se rozlišují různé druhy vodíku. K jejich označení se používají barvy.

### **Hnědý a šedý vodík**

Jednou z možností, jak získat vodík je z fosilních paliv jako je uhlí a zemní plyn. Vodíku pocházejícímu z uhlí se říká „hnědý“, vodíku ze zemního plynu „šedý“. Získává se jako druhotný produkt nejrůznějších průmyslových procesů. Nejrozšířenější je tzv. parní reformace, to je zahřívání na vysoké teploty spolu s vodou. Většina dnešní produkce vodíku je šedá. Parní reformace se přitom spoléhá na fosilní paliva a při výrobě vodíku uvolňuje CO<sub>2</sub>, s její podporou se tedy dlouhodobě nepočítá.

### **Modrý vodík**

Šedý a hnědý vodík lze trochu vylepšit tím, že se produkovaný oxid uhličitý zachytává technologií CCS (Carbon Capture and Storage) a CCU (Carbon Capture and Use). Tím vznikne takzvaný modrý vodík, který pak v celkové bilanci vychází díky odfiltrování emisí lépe, přestože je jeho zdrojem zemní plyn nebo metan.

### **Růžový vodík**

Vyrábí se z jaderné energie a je považován za nízkoemisní. Rovněž se používá označení fialový nebo žlutý. Označení je stále nejednotné.

### **Zelený vodík**

Hlavním cílem vodíkových technologií je ale zbavit se závislosti na fosilních palivech a vyrábět tzv. zelený vodík. Ten vzniká elektrolýzou vody, kdy se rozděluje molekula vodíku od molekuly kyslíku za využití elektřiny. Pokud je energie pro tento proces získaná z obnovitelných zdrojů, je proces považovaný za „zelený“, a vzniká tedy „zelený vodík“.

Vodík má významný potenciál pro dekarbonizaci spotřeby energie. K naplnění tohoto potenciálu je však třeba překonat několik překážek týkajících se skladování, přepravy a distribuce.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> Plyn budoucnosti. Jak daleko je Česko na cestě k jeho využití? - Ekolist.cz. Ekolist.cz: životní prostředí, příroda, ekologie, klima, biodiverzita, energetika, krajina, doprava i cestování [online]. Dostupné z: <https://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/vodik-v-cesku.jak-daleko-jsme-na-ceste-k-vyuziti-plynu-budoucnosti>

# 1 VODÍK

## Cíle:

Po dokončení této kapitoly edukant:

- Vyjmenuje základní vlastnosti vodíku a jeho izotopů;
- rozlišuje mezi barvami vodíku a přirovnává správné barvy vodíku dle způsobu jeho získání;
- definuje teplotu, při které se vodík stává kapalným.

## Klíčová slova:

Vodík, barvy vodíku, izotopy vodíku, kritická teplota vodíku

Vodík je nejjednodušší a nejlehčí známý prvek, je 14,38krát lehčí než vzduch a vede teplo 7krát lépe než vzduch. Je to jeden z hlavních biogenních prvků, společně s uhlíkem, dusíkem, kyslíkem, sírou a fosforem tvoří základní stavební jednotky života na Zemi, díky tomu se vodík vyskytuje ve velké míře v ropě a zemním plynu. Vodík je chemický prvek s protonovým číslem 1 a značkou H. Jedná se o nejrozšířenější prvek ve vesmíru. Na zemi se v čisté formě vyskytuje velmi zřídka, protože snadno difunduje do vesmíru a ochotně tvoří chemické sloučeniny, které se nazývají hydridy. Nejznámější z nich je voda  $H_2O$ , která se skládá ze dvou atomů vodíku a jednoho atomu kyslíku.<sup>3</sup>

## 1.1 VLASTNOSTI VODÍKU

Jedná se o bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Z důvodu jeho velké reaktivity a bodu varu je u něj značně omezeno použití odorantů. Vodíkový plamen je za denního světla také téměř neviditelný. Vodík je plyn s velkou difuzivitou, což má za následek difuzní pronikání i zdánlivě kompaktními materiály (některé plasty a kovy). Je lehčí než vzduch a ve volné atmosféře stoupá rychlostí asi  $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Může u něj dojít k samovznícení při rychlé expanzi. Má také velmi nízkou zápalnou energii. Iniciovat vzplanutí paliva může energie o velikosti

---

<sup>3</sup> KOTEK, Luboš. Specifika analýzy rizik vodíku. Automa: časopis pro automatizační techniku [online]. Dostupné z: [http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=31466](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=31466)

0,02 J. Kritická teplota vodíku je  $-239,96\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nad touto teplotou nemůže vodík existovat v kapalném skupenství. Z toho plyne vysoká energetická a ekonomická náročnost skladování v kapalném stavu. Vodík může způsobovat tzv. vodíkové křehnutí a vodíkovou korozi. Tyto procesy se nejčastěji projevují v místě mechanického namáhání. Celý proces není v počáteční fázi možné pozorovat, protože probíhá uvnitř materiálu. Tento jev je způsoben difuzí vodíku materiálem. Při změně teploty rychlejší než  $20\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  zůstává vodík zachycen v čele trhliny, hromadí se ve vzniklých dutinách (tzv. vodíkové pasti) a dochází ke zvětšování trhlín.<sup>4</sup>

### Izotopy vodíku

Atom vodíku je tvořen protonem. Jedná se o nejjednodušší izotop ve vesmíru. Rozdíl mezi izotopy je počet neutronů vázaných na zmíněný proton. Vodík má tři izotopy, které se běžně vyskytují na zemi. Nejběžnějším je protium ( ${}^1\text{H}$ ), tvořené jedním protonem a žádným neutronem. Dalším izotopem je deuterium ( ${}^2\text{H}$ ), který je složený z jednoho protonu a neutronu. V chemických vzorcích bývá často označován písmenem D. Posledním izotopem je tritium ( ${}^3\text{H}$ ), které je složeno z jednoho protonu a dvou neutronů. Oxid deuteria  $\text{D}_2\text{O}$  (tzv. těžká voda) je přítomen v běžné vodě. Jeho koncentrace roste s elektrolýzou vody. Bod tání ( $3,79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a teplota varu ( $101,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mají vyšší hodnoty než obyčejná voda. Tritium je radioaktivní plyn, který vyzařuje slabé  $\beta$  záření. Na rozdíl od deuteria je nestabilní s poločasem rozpadu 12,3 let. V chemických vzorcích se často značí písmenem T. Výroba probíhá v jaderných reaktorech, při výrobě plutonia z přírodního uranu. Používá se ve vodíkových bombách, dále také ve svítících barvách, nebo pro výrobu svítících ručiček u hodinek.<sup>5</sup>

## 1.2 HISTORIE

Za objevitele vodíku je udáván anglický přírodovědec Henry Cavendish, který prováděl chemické reakce neušlechtilých kovů s kyselinami. Při těchto pokusech objevil bezbarvý, hořlavý plyn, který dostal název vodík. Objev se uskutečnil v roce 1766. Cavendish dokázal

---

<sup>4</sup> DLOUHÝ, Petr a Luděk JANÍK. Bezpečnost. Česká vodíková technologická platforma [online]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/bezpecnost/496-bezpecnost>

<sup>5</sup> Hydrogen: The Isotopes and Forms. In: Infoplease [online]. Dostupné z: <http://www.infoplease.com/encyclopedia/science/hydrogen-theisotopes-forms.html>

vyvrátit i domněnku o tom, že voda je samostatným prvkem. Pojmenování hydrogen (z řeckého ydor geinomai – vodu tvořící) navrhl v roce 1783 francouzský chemik A. L. Lavoisier.

Britský vědec Sir W. R. Grove prováděl v roce 1839 první pokusy s elektrolýzou vody. Použil elektřinu pro rozdělení vody na vodík a kyslík. Přišel také na skutečnost, že lze získat elektrickou energii při reakci kyslíku s vodíkem. Tedy při opačném procesu než u elektrolýzy. Provedl pokus, kdy vložil dvě platinové destičky do dvou oddělených nádob. Ty poté vložil do nádoby se zředěnou kyselinou sírovou a zjistil, že proud skutečně proudí mezi elektrodami a voda se tvoří v plynové nádobě. Po propojení několika těchto zařízení se mu povedlo zvýšit napětí v této tzv. plynové baterii. Později chemici L. Mond a Ch. Langer začali používat termín palivový článek.<sup>6</sup>

### Shrnutí kapitoly:

- Vodík je nejlehčí chemický prvek s protonovým číslem 1;
- izotopy vodíku se liší dle počtu neutronů v jádru;
- za objevitele vodíku je považován Henry Cavendish.

### Kontrolní otázky:

- 1) Definuj vodík jako chemický prvek, jeho chemickou značku a protonové číslo.
- 2) Kolik izotopů má vodík a jak se nazývají?
- 3) Při jaké teplotě se vodík stává kapalným?
- 4) V kterém roce objevil Henry Cavendish vodík?
- 5) Který francouzský chemik pojmenoval vodík?
- 6) Jakými barvami se označuje vodík, který je získáván z fosilních paliv?
- 7) Charakterizuj výrobu zeleného vodíku.

---

<sup>6</sup> Historie objevu kyslíku a vodíku, prvků tvořících vodu. In: BŘÍŽĎALA, Jan. EChem. Book: Multimediální učebnice chemie [online]. Dostupné z: <http://www.e-chembook.eu/cz/historie-objevu-kysliku-a-vodikuprvku-tvoricich-vodu>



## 2 VÝROBA VODÍKU Z FOSILNÍCH PALIV

### Cíle:

Po dokončení této kapitoly edukant:

- Definuje vodík jako energetický vektor;
- rozlišuje mezi technologií výroby vodíku parním reformováním a parciální oxidací;
- popíše výrobu vodíku z rafinérských plynů;
- vyjmenuje ostatní technologie výroby vodíku z rafinérských plynů.

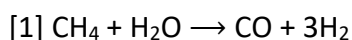
### Klíčová slova:

Energetický vektor, parní reformování, parciální oxidace, kryogenní fázová separace, adsorpce, difuze, plasma reforming

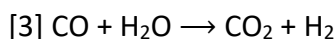
Vodík není klasické palivo, ale tzv. energetický vektor neboli nosič energie. Prakticky to znamená, že jej není možné energeticky efektivně a levně těžít. Vodík se totiž na Zemi v elementární formě téměř nevyskytuje, je zde zastoupen ve formě sloučenin. Je tedy třeba jej pracně a s nemalými ztrátami energie vyrábět. Výhodou vodíku oproti fosilním palivům je jeho šetrnost k životnímu prostředí a možnost výroby z obnovitelných zdrojů. To je ovšem negováno faktem, že drtivá většina produkce vodíku je právě z fosilních paliv, za vzniku skleníkových plynů. Mezi nejběžnější výrobní procesy patří parní reformování, parciální oxidace a zplyňování uhlí. Suroviny používané při výrobních procesech jsou uhlí, ropa, zemní plyn a metan. Vedlejšími produkty jsou CO a CO<sub>2</sub>.

### 2.1 PARNÍ REFORMOVÁNÍ

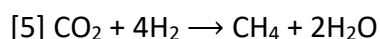
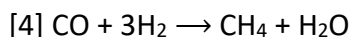
Při parním reformování reaguje uhlovodíková sloučenina (např. metan) za přítomnosti katalyzátoru s vodní párou. Výsledkem reakce je oxid uhelnatý, vodík [1] a v přebytku vodní páry se také tvoří oxid uhličitý [2]. Pokud suroviny na výrobu vodíku obsahují sloučeniny síry, je nutné odsiřování. Tyto sloučeniny působí na katalyzátor jako katalytický jed.



V praxi se při parním reformování používá tlak 3–5 MPa a teplota 750–800 °C. Jako katalyzátor je využíván oxid nikelnatý. Při procesu se využívá přebytek páry 3:1, aby nedocházelo k usazování uhlíku na katalyzátoru.<sup>7</sup> Vzniklý oxid uhelnatý reaguje s vodní párou v dalších reaktorech a je konvertován na oxid uhličitý a vodík [3]. Reakce je exotermní a realizuje se ve dvou stupních. Při prvním stupni je využíván katalyzátor na bázi oxidu železa a chromu. Jedná se o méně aktivní katalyzátor, který je však odolný vůči silným nečistotám. Teplota na vstupu do reaktoru je 380 °C a na výstupu 500 °C. Při druhém stupni se konverze realizuje při daleko nižší teplotě (180–230 °C). To umožňuje vysoce aktivní měděný katalyzátor. Dochází ke snížení koncentrace oxidu uhelnatého až na 0,2–0,3 % objemu.



Vodík určený k hydrogenaci nesmí obsahovat kyslíkaté sloučeniny, z toho důvodu se zbylý CO a CO<sub>2</sub> převedou zpět na metan [4, 5]. Proces probíhá v metanizačním reaktoru při teplotě okolo 400 °C. Jestliže koncentrace CO a CO<sub>2</sub> v surovém plynu překročí 3 % obj., je nutno směs chladit, protože obě reakce jsou exotermní.

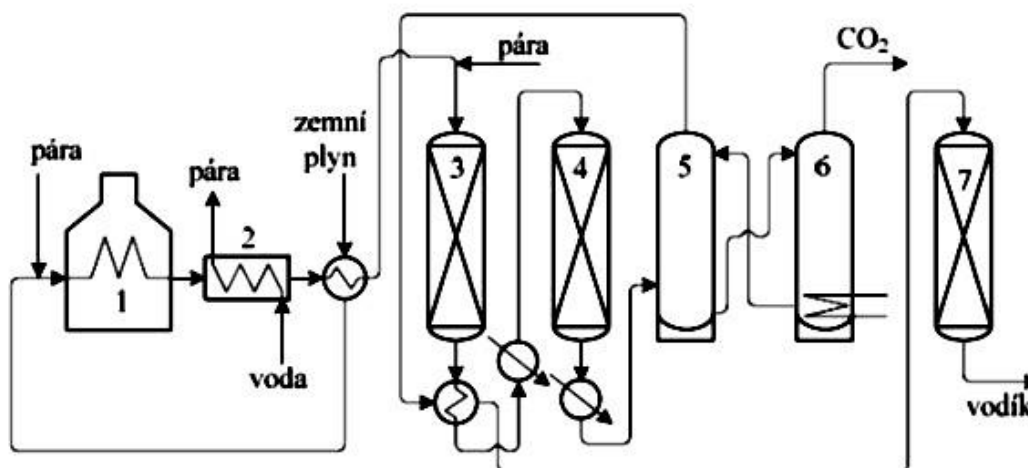


Na obr. 1 je znázorněno zjednodušené schéma parního reformování zemního plynu. Odsířený a přehřátý zemní plyn se spolu s potřebným množstvím páry přivede do pece. V peci proběhnou reakce [1] a [2]. Reakční produkty o teplotě kolem 750 °C se vedou přes kotel na výrobu páry a výměník, kde dojde k jejich ochlazení na 360 °C. Produkty dále pokračují do vysokoteplotního a nízkoteplotního konvertoru, kde dochází k přeměně CO na

---

<sup>7</sup> BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. Základy zpracování a využití ropy. 2., přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 254 s. ISBN 80-708-0619-2.

CO<sub>2</sub> [3]. Plynné produkty se dále vedou do absorbéru, kde se pomocí ethanolaminu nebo jiným způsobem vypere CO<sub>2</sub>. Zbylé CO a CO<sub>2</sub> se poté převedou v metanizačním reaktoru na metan (děj vyjadřují rovnice 4, 5). Tento postup nám umožňuje výrobu vodíku o čistotě 98 % obj., zbylá procenta tvoří převážně metan.



**Obrázek 1: Schéma parního reformování zemního plynu (1 – pec, 2 – kotel na vodní páru, 3 – vysokoteplotní konvertor, 4 – nízkoteplotní konvertor, 5 – absorbér, 6 – desorbér, 7 – metanizér**

Zdroj: autor práce, 2023 Zdroj<sup>8</sup>

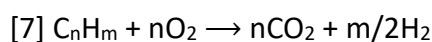
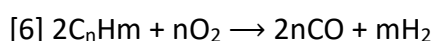
Účinnost parní reformace se pohybuje v rozmezí 70–85 % (závisí na čistotě vyprodukovaného vodíku a poměru páry a uhlíku ve směsi). Oxid uhličitý získaný parní reformací nebo parciální oxidací se buď vypouští do atmosféry, nebo se po důkladném vyčištění zkapalňuje a někdy i převádí do tuhého stavu (suchý led) a používá se ke chlazení např. v potravinářském průmyslu.<sup>9</sup>

<sup>8</sup> Autor práce, 2023

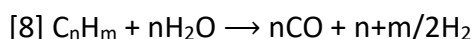
<sup>9</sup> *Výroba vodíku parním reformováním*. Petroleum.cz, [online], <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>

## 2.2 PARCIÁLNÍ OXIDACE

Jedná se o poměrně rozšířený způsob výroby vodíku. Zpracovávají se plynné i kapalné suroviny z primárního a sekundárního zpracování ropy. Nejčastější je zplyňování těžkých ropných frakcí (vakuové zbytky, propanové asfalty atd.). Zplyňování se provádí pomocí kyslíku a vodní páry při teplotě 1300–1500 °C a tlaku 3–8 MPa. Kyslík je používán v takovém množství, které je nedostačující pro úplnou oxidaci. Proces parciální oxidace uhlovodíkových surovin (obecně  $C_nH_m$ ) probíhá převážně dle reakce [6], částečně i podle [7]. Z reakcí vzniká směs oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého a vodíku. Obě reakce jsou exotermické a způsobí ohřátí směsi až na teplotu 1500 °C.



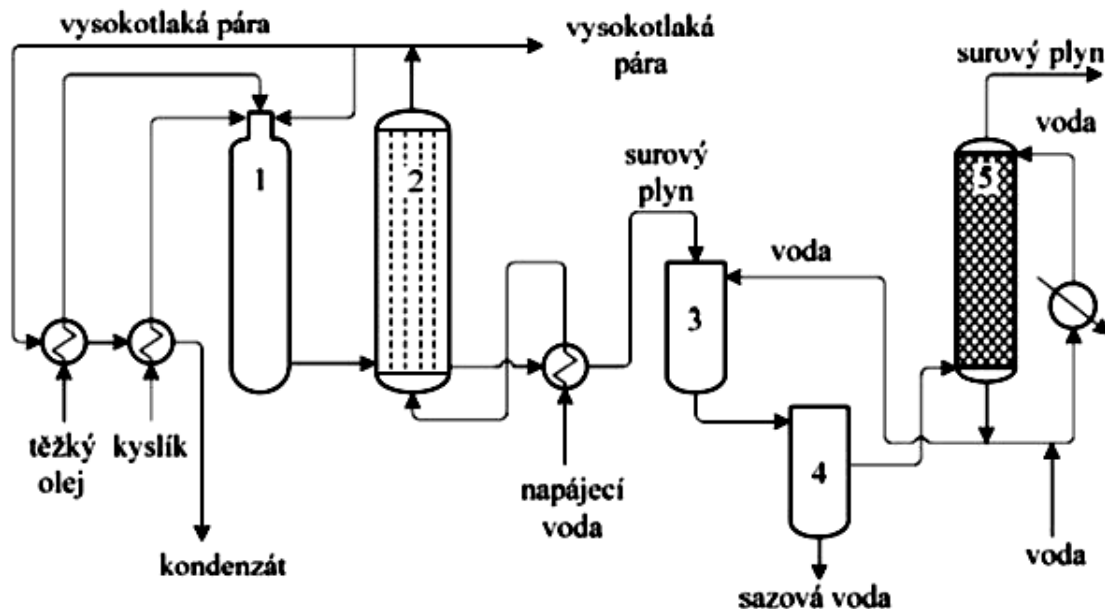
Část suroviny, která nebyla zplyněna oxidačními reakcemi, se zplyňuje vodní parou endotermní reakcí [8]. Zplyňování vodní parou vede k zisku většího množství vodíku a ke snížení teploty na úroveň kolem 1350 °C.



Výsledkem parciální oxidace různých surovin je vždy plynná směs obsahující CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a ze sirných sloučenin vzniklý H<sub>2</sub>S a COS. Vedlejším nežádoucím produktem jsou saze.

Na obr. 2 je znázorněno zjednodušené schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů. Předehřátý těžký olej je rozprašován do proudu předehřáté směsi vodní páry a kyslíku. Ve zplyňovacím rektoru (generátoru) se tvoří plyn o teplotě 1350 °C, který se vede do kotle na výrobu vodní páry. Aby v kotli nedošlo k usazování sazí, plyn jím projde ve velké rychlosti. V kotli se plyn ochladí nad teplotu nasycené vodní páry (cca 260 °C) a zároveň se zde vyprodukuje vysokotlaká pára o tlaku až 12 MPa. Část páry se používá v procesu parciální oxidace (cca 20 %) a zbytek je používán pro jiné aplikace. V dalším kroku se generátorový plyn ochladí nástřikem vody v chladiči, čímž dojde k odstranění větší části sazí. K dočištění plynu od sazí dochází ve vodní pračce.

**Obrázek 2: Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů (1 – generátor, 2 – kotel, 3 – chladič, 4 – separátor, 5 – pračka)**



Obrázek 3: Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů (1 – generátor, 2 – kotel, 3 – chladič, 4 – separátor, 5 – pračka)

Zdroj: autor práce, 2023 Zdroj10

Z konečného generátorového plynu se vypere sulfan, poté dojde ke zkonvertování CO na CO<sub>2</sub>. Ten se poté z plynu vypere. Zbytky CO a CO<sub>2</sub> se odstraní pomocí metanizace. Konverze, vypírka a metanizace probíhá stejně jako u parního reformování zemního plynu.

Účinnost parciální oxidace ropných frakcí je obecně nižší než při parním reformování, obvykle se pohybuje okolo 50 %. Stejně jako u parního reformování jsou u parciální oxidace obrovské investiční nároky na vybudování systému pro výrobu vodíku parciální oxidací, ty ale nejsou uvažovány do energetické náročnosti, kterou posuzují vzhledem k nárokům pro vytvoření 1 m<sup>3</sup> vodíku. Parciální oxidace vyžaduje vyšší tlaky a teploty než parní reformování, proto jsou energetické nároky o něco vyšší. Vzhledem k životnímu prostředí není parciální oxidace o moc lepší než parní reformování. Vzniká opět velké množství skleníkových plynů. Díky tomu, že se při parciální oxidaci využívají těžké ropné frakce, které moc dalšího využití nemají a špatně se prodávají, má parciální oxidace, kvůli ztenčujícím se zásobám fosilních paliv, vyšší potenciál než parní reformování.

<sup>10</sup> Autor práce, 2023

### 2.3 VÝROBA VODÍKU Z RAFINÉRSKÝCH PLYNŮ

Vodík se také získává z plynů odcházejících z procesů při zpracování ropy. Mezi tyto procesy patří hydrokrakování a hydrogenace. Vodík bývá v těchto plynech značně zředěn plynnými uhlovodíky, především metanem. Procesy pro jeho získání jsou kryogenní fázová separace, adsorpce nebo difuze.

Kryogenní fázová separace. V prvním kroku tohoto procesu jsou z plynu vypírkou odstraněny kyselé plyny ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$ ) a sušením voda. Následuje ochlazení na  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  při tlaku  $1,4 - 3,5\text{ MPa}$ , čímž dojde ke zkondenzování všech uhlovodíků. Čistota vodíku se pohybuje kolem 90 % obj. Kvůli fázi ochlazení je proces značně energeticky náročný, a tím rostou i celkové náklady.

Adsorpce. Při adsorpčních procesech jsou nežádoucí látky z plynu odstraněny pomocí adsorpce na aktivním uhlí (záchyt  $\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{N}_2$ ) a zeolitovém molekulovém sítu (záchyt  $\text{CO}, \text{CH}_4, \text{N}_2$ ). Jakmile dojde k nasycení jednoho absorbentu, proud plynu je veden na druhý a první regeneruje (vytěsni se z něj adsorbované uhlovodíky).

Difuze. Difuzní proces odděluje vodík od metanu a ostatních plynů pomocí speciálních polopropustných membrán. Vodík má malou molekulu, a proto difunduje skrz membránu, zatímco ostatní plyny jsou zachyceny. Membrány se zhotovují z paládia nebo jeho slitiny a stříbra. Proces probíhá při teplotě  $350\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $2\text{ MPa}$ .<sup>11</sup>

### 2.4 OSTATNÍCH TECHNOLOGIE VÝROBY VODÍKU Z FOSILNÍCH PALIV

#### Zplyňování uhlí

Nejstarší metoda výroby vodíku. Uhlí je ohřáto na teplotu  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , kdy se přemění na koksárenský plyn. Tento plyn obsahuje jako spalitelné složky vodík, metan, oxid uhelnatý a malé množství nenasycených uhlovodíků. Obsah vodíku je až 60 %. Plyn se poté smíchá s párou a přidá se katalyzátor obvykle na bázi niklu.

---

<sup>11</sup> BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. Základy zpracování a využití ropy. 2., přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 254 s. ISBN 80-708-0619-2

## Reformování benzinů

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

## Plasma reforming

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

V této kapitole byly popsány nejrozšířenější způsoby výroby vodíku z fosilních paliv. Tyto technologie se postupem času stále zdokonalují, zvyšuje se jejich účinnost a snižují se energetické nároky. Nevýhodou všech výrob vodíku z fosilních paliv je vznik velkých množství skleníkových plynů. Aby se nemusely tyto plyny vypouštět do atmosféry je třeba je někde permanentně uchovat. K tomuto účelu slouží prázdné ropné nádrže nebo podzemní vodní rezervoáry. Studie z roku 1996 ukázala, že kapacita pro uložení skleníkových plynů v Evropě činí 806 miliard tun CO<sub>2</sub>. Většina tohoto prostoru se nachází na Norském šelfu, kde je místo na 476 miliard tun CO<sub>2</sub> v podzemních vodních rezervoárech. Všechn tento prostor by vystačil k ukládání emisí ze všech elektráren v Západní Evropě na spoustu století.<sup>12</sup>

## Shrnutí kapitoly:

- Vodík není klasické palivo ale energetický vektor;

---

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

- při výrobě vodíku za pomoci parního reformování reaguje uhlovodíková sloučenina za přítomnosti katalyzátoru s vodní párou;
- při výrobě vodíku metodou parciální oxidace se zplyňují těžké ropné frakce pomocí kyslíku a vodní páry při vysokých teplotách a tlaku;
- vodík je také možno získat z plynů vznikajících z procesů při zpracování ropy;
- další možností získání vodíku je z fosilních paliv.

### Kontrolní otázky:

- 1) Vysvětli pojem vodík jako energetický vektor.
- 2) Z jakých látek se získává vodík při parním reformování?
- 3) Jaké chemické látky vznikají přeměnou látek při parním reformování?
- 4) Při jakém tlaku a teplotě probíhá výroba vodíku při parciální oxidaci?
- 5) Je výhodnější pro výrobu vodíku parní reformování nebo parciální oxidace a proč?
- 6) Jaké tři základní procesy se využívají pro výrobu vodíku z rafinérských plynů?
- 7) Vyjmenuj další možnosti výroby vodíku z fosilních paliv.

## 3 VÝROBA VODÍKU Z OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

### Cíle:

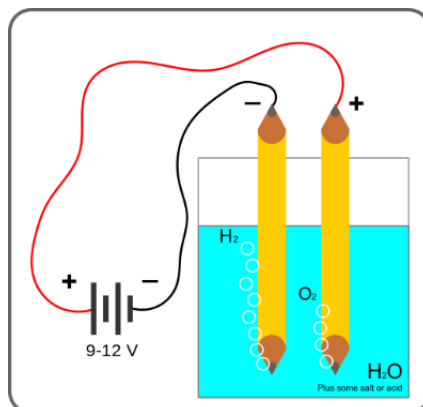
Po dokončení této kapitoly edukant:

- Definuje princip elektrolýzy vody;
- Popíše rozdíl mezi alkalickou elektrolýzou vody, vysokoteplotní elektrolýzou a termochemickými cykly štěpení vody;
- Vyjmenuje další alternativní technologie výroby vodíku;
- Vysvětlí princip výroby vodíku biotechnologickými procesy.



## Klíčová slova:

Elektrolýza vody, vysokoteplotní elektrolýza, Westinghouse proces, solární vodíková elektrárna, pee power, biomasa, biofotolýza, fermentace, tmavá fermentace, biofermentace



**Obrázek 4: Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů (1 – generátor, 2 – kotel, 3 – chladič, 4 – separátor, 5 – pračka)**

Zdroj: Wikimedia Commons, 2023 Zdroj<sup>13</sup>

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

### 3.1 ELEKTROLÝZA VODY

Vodní elektrolýza znamená dělení vody na vodík a kyslík. Vlivem průchodu stejnosměrného proudu vodným roztokem se štěpí chemická vazba mezi vodíkem a kyslíkem, na anodě se vylučuje  $O_2$  a na katodě  $H_2$ , viz obr. 3.  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ . Vodík vznikající na katodě je jímán a následně skladován. Proces může probíhat za pokojových teplot a pro jeho chod je nutná pouze elektrická energie. Touto metodou výroby vodíku se dosahuje velmi čistého vodíkového plynu, který už není třeba dále dočišťovat. Proces je vhodný pro aplikace, které vyžadují velmi čistý vodík a kyslík. Ve světovém měřítku se elektrolýzou vyrábí pouze malý zlomek vodíku. především vysoké náklady na výrobu elektrické energie. Zařízení pro elektrolýzu se nazývá elektrolyzér. Skládá se z nádoby, elektrolytu a elektrod. Účinnost samotného procesu se pohybuje v rozmezí 80–92 %, lze ji zvýšit přidáním elektrolytu, který

---

<sup>13</sup> Wikimedia Commons. [online]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?search=electrolysis+of+water&title=Special:MediaSearch&go=Go&type=image>

zvýší vodivost vody. Účinnost elektrolytické výroby je ovlivněna zejména účinností výroby elektrické energie, která je pro současné zdroje 30–40 %. Celková účinnost elektrolýzy se pak pohybuje v rozmezí 25–35 %. Ve srovnání s ostatními metodami je elektrolýza velice energeticky náročná. Spotřeba energie na výrobu 1 m<sup>3</sup> vodíku je v dnešní době přibližně 5,2 kWh, což vzhledem k hustotě vodíku dělá 57 kWh na výrobu jednoho kilogramu tohoto plynu. Elektrolýza je jedna z ekologicky nejčistějších výrob vodíku. Vzhledem k čistotě procesu, produkci velice čistého vodíkového plynu a jeho obnovitelnosti má elektrolýza vysoký potenciál do budoucna, kde jedinou nevýhodou je velmi vysoká spotřeba elektrické energie.<sup>14</sup> Elektrolýza se využívá v oblastech s levnou a „zelenou“ energií, kde se proces používá v případě nadbytku elektřiny. Navíc elektrolýzou produkujeme i kyslík, který lze také využít.

### 3.2 ALKALICKÁ ELEKTROLÝZA VODY

Pro rozložení pouze vody je jako elektrolyt použita silná kyselina nebo zásada. U alkalické elektrolýzy je využíván především zásaditý elektrolyt, kvůli vyhnutí se korozivním účinkům kyselin. Často je používána vysoká koncentrace KOH (25–30 %). Pro proces je nutná velká kontaktní plocha elektrod s elektrolytem a následné dobré oddělování bublin s výsledným produktem od těchto elektrod. Jako materiál pro katody je volena nízkouhlíková ocel, která je někdy potažena vrstvou niklu. Anody jsou vyráběny z poniklovaných nízkouhlíkových nebo niklových ocelí. Někdy je zde také použito platiny, jako katalyzátoru. Mezi elektrodami je použita plynu odolná pórovitá přepážka, aby nedošlo k reakci mezi vzniklým vodíkem a kyslíkem a také byly odděleny samotné elektrody. Dříve byl jako materiál na přepážku používán azbest, ale jeho použití je v dnešní době ze zdravotních důvodů zakázáno. Z toho důvodu jsou testovány nové materiály.

---

<sup>14</sup> DOUCEK, A., JANÍK, L., TENKRÁT, D., DLOUHÝ, P. *Využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie* [online]. Chemagazín, 2010, č.3, roč. 20. Dostupné z: [http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin\\_2010/file/CHXX3\\_cl1.pdf](http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX3_cl1.pdf)

### 3.3 ELEKTROLÝZA VODY S POLYMEROVÝM ELEKTROLYTEM

Elektrolýza s polymerovým elektrolytem využívá pro přenos iontu membránu (anglicky proton exchange membrane, dále jen PEM). Voda je do kanálku přiváděna po stranách bipolární desky. Proudí od desky k anodě skrz sběrač proudu a pomocí reakce dochází k vytváření protonů. Sběrače proudu jsou vodiče s porézním povrchem, které umožňují přesun elektronů z elektrod do vnějšího okruhu a přesun reakčního plynu z bipolární desky k elektrodě. Protony jsou posílány skrz PEM ke katodě, kde dochází k tvorbě vodíku. PEM také slouží k oddělení vyprodukovaných plynů. Aby nedocházelo k vytváření nežádoucích odporů, elektrody jsou s PEM v přímém kontaktu. Elektrody jsou vyráběny z platiny a jejích slitin. Musí být odolné vůči kyselinám, protože PEM pracuje jako silná kyselina.<sup>15</sup>

### 3.4 VYSOKOTEPLTNÍ ELEKTROLÝZA

Někdy též nazývaná parní elektrolýza je velice podobná klasické elektrolýze s tím rozdílem, že část dodávané energie tvoří elektrická energie a část je přivedena ve formě tepla, čímž je zvýšena celková účinnost procesu. Do elektrolýzéry vstupuje pára a vodík. Vystupuje z něj obohacená směs obsahující 75 %<sub>hm</sub> vodíku a 25 %<sub>hm</sub> páry. Vodík je pak z páry oddělen v kondenzační jednotce. Reakce probíhající ve vysokoteplotním elektrolýzéry je reverzní k reakci probíhající v palivových článcích s pevnými oxidy. Provozní podmínky procesu vyžadují teploty v rozmezí 600–1000°C. Výhodou je zvýšení účinnosti díky snížené spotřebě elektrické energie a snadnějšímu překonání aktivační bariéry na povrchu elektrody. Celková účinnost vysokoteplotní elektrolýzy může dosahovat 45–50 %. Energetické nároky jsou tedy menší než u běžné elektrolýzy, při růstu teploty vstupní páry klesá spotřeba elektrické energie. Stejně jako u běžné elektrolýzy se jedná o velice čistou metodu. Neustále probíhá zdokonalování této metody. Díky svému velkému potenciálu je vysokoteplotní elektrolýza slibným kandidátem na výrobu vodíku ve velkém měřítku. V praxi se používá výhradně energie z jaderných elektráren.<sup>16</sup>

---

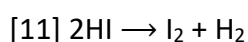
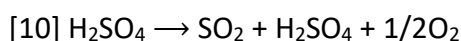
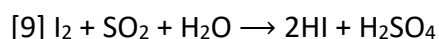
<sup>15</sup> DOUČEK, Aleš, Daniel TENKRÁB a Petr DLOUHÝ. Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie. *Paliva* [online].

<sup>16</sup> *Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku* [online]. Dostupné z [http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-ielektroniku\\_p6d/tec\\_tecnika.aspx?c=A080127\\_234744\\_tec\\_tecnika\\_vse](http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-ielektroniku_p6d/tec_tecnika.aspx?c=A080127_234744_tec_tecnika_vse)

### 3.5 TERMOCHEMICKÉ CYKLY ŠTĚPENÍ VODY

Při termochemickém štěpení vody se pomocí několika chemických reakcí rozdělí voda na vodík a kyslík. Reakce jsou iniciovány dodávaným teplem a u hybridních cyklů navíc ještě elektrickou energií. Jedinou dodávanou surovinou je voda a teplo. Ostatní chemické látky prochází v cyklu recyklací a jsou znovu přiváděny do procesu. Výslednými produkty jsou vodík a kyslík.

Jedním z cyklů je i siřičito – jódový termochemický cyklus. Jedná se o metodu levné a účinné produkce vodíku za použití jaderné energie. Proces začíná reakcí vstupní suroviny vody s jódem a oxidem siřičitým [9]. Výsledkem reakce je kyselina sírová a jodovodík. Následuje endotermický rozklad kyseliny sírové [10], pro který je třeba velké množství tepla (800–1200 °C) a jodovodíku (450 °C) [11]. Do procesu se vrací zpět vzniklý I<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub>, které prošly recyklací.<sup>17</sup>



Účinnost takto komplexního cyklu není jednoduché stanovit, ale obecně se pohybuje v rozmezí 40–52% (50% při 950°C). S rostoucí teplotou roste také účinnost cyklu. Oproti elektrolýze nedochází ke ztrátám při výrobě elektrické energie. Nevýhoda tohoto cyklu je požadavek vysokých vstupních teplot a agresivita kyseliny sírové a jodovodíkové, což vede k vysokým nárokům na chemickou odolnost použitých materiálů. Stejně jako u elektrolýzy se ani zde teoreticky neprodukuje žádný odpad. Ve skutečnosti dochází k určitým ztrátám a je nezbytné tyto ztráty kompenzovat doplňováním chemických látek. Vedle vysokoteplotní elektrolýzy patří také termochemické cykly do skupiny vhodných kandidátů na výrobu vodíku ve větším měřítku. Největším problémem bude kontrola podmínek reakcí v průmyslovém měřítku.

---

<sup>17</sup> DOUČEK, Aleš, Daniel TENKRÁB a Petr DLOUHÝ. Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie. *Paliva* [online].

### 3.6 FOTOELEKTROLÝZA VODY

Základem je využití slunečního záření a speciálních polovodičů, které jsou podobny polovodičům využívaným ve fotovoltaice. Polovodiče využívají sluneční záření k přímé elektrolýze vody a tím k výrobě vodíku a kyslíku ve formě plynu. Ve fotovoltaice je princip takový, že jsou spojeny dva polovodičové materiály (p a n typu), které tvoří p – n přechod. Po dopadu fotonu dojde k uvolnění elektronu, po kterém vznikne mezera. U přechodu se vytváří trvalé elektrické pole, které nutí elektron, i mezeru k pohybu v opačném směru. Po připojení vnějšího zatížení tento pohyb bude vytvářet elektrický proud. U fotoelektrolýzy jsou elektrody (n – typ, p – typ) ponořeny do elektrolytu, ale místo výroby proudu dochází ke štěpení vody na vodík a kyslík.<sup>18</sup>

### 3.7 OSTATNÍ TECHNOLOGIE

#### **Westinghouse proces**

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

#### **Solární vodíková elektrárna**

Studio SolarLab se dlouhodobě zabývá výzkumem v oblasti solární energie. Jejich vodíková elektrárna pracuje na relativně jednoduchém principu. Kus od mořského pobřeží se na vodu položí množství nafukovacích „dlaždic“ se solárními panely. Celkový výkon solární elektrárny je pak zvýšen chladicí schopností mořské vody, údajně až na 30 %. Takto vyrobená elektrická energie je poté využívána k energeticky náročné elektrolýze vody. Vyrobený vodík je pak bezpečně skladován do velkých nádrží na dně moře, což zároveň slouží jako ochrana před

---

<sup>18</sup> HADRAVA, Jan, Roman VOKATÝ, HLINČÍK a Daniel TENKRÁT. Porovnání kvality vodíku z různých technologií výroby. *Paliva* [online]. 2013, roč. 5, č. 3, 79 – 83. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=95>

výbuchem. Z těchto nádrží povedou trubky na pobřeží (podobně jako např. plynovod), kam bude pak možné vodík bezpečně a relativně levně dodávat.<sup>19</sup>

### **Pee power**

Gerardine Botte, profesorka chemického inženýrství z Ohio University přišla s nápadem výroby vodíku z moči. Moč obsahuje dvě sloučeniny, které mohou být zdrojem vodíku, jsou jimi amoniak a močovina. Systém pracuje na podobném principu jako elektrolýza vody s tím rozdílem, že vodík v těchto sloučeninách není tak těsně vázán jako ve vodě, což znamená, že stačí méně energie na jejich rozštěpení. Tato technologie má velký potenciál v místech, kde se shromažďuje velké množství lidí, například letiště, stadiony apod. Další možnosti uplatnění jsou spojené se znečišťováním, které způsobuje dobytek na farmách. Podle profesorky by moč vyprodukovaná jedním tisícem krav mohla vygenerovat 40-50 kW energie s tím, že bychom se v procesu zbavili škodlivého amoniaku.<sup>20</sup>

## **3.8 VÝROBA VODÍKU Z BIO ZDROJŮ**

Biomasa patří k nejperspektivnějším obnovitelným zdrojům, protože její energetické využití, k němuž patří i produkce vodíku, má mnohostranný význam. Vodík obsažený v biomase (6 – 6,5 %<sub>hm</sub>) je v porovnání s obsahem vodíku v zemním plynu (cca 25 %) nízký, je však srovnatelný s obsahem vodíku v uhlí (okolo 5 %).

### **„Suchá“ biomasa**

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

---

<sup>19</sup> HORČÍK, J. *Výroba vodíku s pomocí solárních elektráren* [online]. Ekologické bydlení. Dostupné z: <http://www.ekobydleni.eu/energie/vyroba-vodiku-s-pomocisolarnich-elektaren>

<sup>20</sup> DeWEERDT, S. *Pee power could fuel hydrogen cars* [online]. Conservation Magazine. Dostupné z: <http://www.guardian.co.uk/environment/2011/mar/09/peepower-fuel-hydrogen-urine>

## **Termochemické procesy**

Příkladem termochemického procesu je parní reformování biomasy, které sestává ze dvou základních kroků. Prvním z nich je pyrolýza, při které vznikají z biomasy převážně plynné produkty (metan, vodík, oxid uhelnatý). Poté následuje druhá fáze, ve které jsou zbylé organické pevné látky a metan převedeny pomocí vodní páry na oxid uhelnatý a vodík při 600–1000 °C v kombinaci s dalším zvýšením výtěžku vodíku pomocí převedení oxidu uhelnatého na oxid uhličitý a vodík. Substráty zpracovatelné touto metodou tvoří široké spektrum od pevného komunálního odpadu, přes odpady z potravinářského průmyslu, cíleně pěstovanou nebo odpadní zemědělskou biomasu až po uhlí. Existuje spousta variací této metody lišící se vstupními materiály, procesními teplotami, typy katalyzátorů apod.

## **Biomasa s vysokým obsahem vody**

Ačkoli „suchá“ biomasa je vhodným materiálem pro konverzi pomocí klasických termochemických procesů, biomasa s vysokým obsahem vody je tímto způsobem z ekonomického hlediska nevyužitelná. U biomasy s vysokým obsahem vody se využívá biotechnologických procesů, kdy reakce jsou katalyzovány mikroorganismy ve vodném prostředí za nízkých teplot a tlaků. Biologické procesy obvykle pracují s různými druhy anaerobních bakterií (vyskytují se v prostředí, kde není přítomen vzdušný kyslík) nebo řas. Působení mikroorganismů se od sebe liší typem substrátu a procesními podmínkami.

## **Přehled neznámějších technologií výroby vodíku biotechnologickými procesy:**

### **Přímá biofotolýza**

Proces je v podstatě štěpením vody na kyslík a vodík za působení slunečního záření a enzymů, které jsou produktem mikroorganismů. Výroba vodíku přímou biofotolýzou využívá fotosyntetického systému mikrořas k přeměně solární energie na energii chemickou, potřebnou ke štěpení molekul vody za vzniku vodíku. Pro proces je nutné anaerobní prostředí s obsahem kyslíku do 0,1 %, neboť enzymy produkované mikroorganismy jsou na přítomnost kyslíku velmi citlivé. Přímá biofotolýza nepracuje s biomasou, vstupní látkou je

pouze voda, která je levná a snadno dostupná. Nevýhodou je nízká účinnost okolo 5 %, která byla i přes pokročilý výzkum zvýšena v laboratorních podmínkách na maximálně 15 %. Existuje i tzv. nepřímá biofotolýza, jedná se o složitější proces skládající se z několika kroků: produkce biomasy fotosyntézou, koncentrace biomasy, anaerobní tmavé fermentace a konverze acetátu (sůlkyseliny octové). Nepřímá biofotolýza využívá cyanobakterií (sinic).

## Fermentace

Fermentace (kvašení) je přeměna látky za účasti enzymů mikroorganismů, kde probíhají v důsledku jejich metabolické aktivity chemické přeměny organických látek, obvykle sacharidů a vznikají látky energeticky chudší (etanol a oxid uhličitý). Nejvhodnější surovinou jsou např. brambory nebo cukrová třtina. Existují dva hlavní druhy fermentací. První je vodíková fermentace, někdy též označovaná jako tmavá fermentace, a fotofermentace.<sup>21</sup>

## Tmavá fermentace

Tento proces probíhá v nepřítomnosti světla a je to přirozený děj, ke kterému dochází za anoxických nebo anaerobních podmínek. Organické látky jsou v tomto případě využívány jako primární zdroj vodíku a také jako zdroj energie. Různé druhy bakterií využívají v nepřítomnosti kyslíku redukci protonů na vodík k uložení elektronů z oxidace organických látek. Teoretický výtěžek z 1 mol glukózy je popsán následující rovnicí, která ukazuje, že maximální množství vodíku jsou 4 moly a současně dojde k uvolnění 206 kJ energie a vzniku dvou molů acetátu, kde je k potenciálnímu dalšímu využití fixováno dalších 4 mol H<sub>2</sub>:



$$\Delta H_r^0 = -206 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

## Fotofermentace

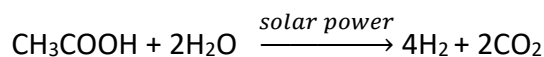
Podobně jako u tmavé fermentace jsou i u fotofermentace bakteriemi přeměňovány organické látky na vodík a CO<sub>2</sub>, ale v tomto případě za využití světla. Jednou ze skupin

---

<sup>21</sup> BRANDEJSKÁ, E.; PROKEŠ, O.; TENKRÁT, D. *Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů* [online]. Energie z biomasy, Brno. Dostupné z: [http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa\\_v/papers/08-Brandejska.pdf](http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/08-Brandejska.pdf)



mikroorganismů schopných fotofermentace jsou purpurové bakterie, které za anaerobních podmínek využívají jednoduchých organických kyselin. Proces fotofermentace popisuje následující rovnice:<sup>22</sup>



Výhoda bakterií spočívá v přizpůsobivých metabolických schopnostech. Mohou tak být použity v široké škále podmínek. Pro zvýšení ekonomické konkurenceschopnosti procesů se oba typy

fermentací kombinují, kde odpadní acetát tmavé fermentace je využíván v procesu fotofermentace. Vzniká tak bioprodukce vodíku pomocí dvoustupňové fermentace. V první fázi dvoustupňové fermentace je z organického substrátu produkován vodík pomocí vodíkové fermentace. V druhé fázi je pak získáván buďto bioplyn nebo pomocí fotofermentace vodík. Dále je vhodné využít nerozložitelné zbytky biomasy, které je obvykle možno spalovat. Tím se dosáhne dalšího zvětšení množství získané energie.<sup>23</sup>

Účinnost procesu ovlivňuje řada faktorů, od vstupních materiálu po technologické provedení procesu. Samostatně dosahují fermentace velice nízkých účinností kolem 10 %, jejich kombinací je ale možné dosáhnout i více než 40 %. Energetické nároky procesu se odvíjí hlavně od tepla potřebného k ohřevu vstupního substrátu a dosahují poměrně vysokých hodnot. Při provozu dvoustupňové fermentace dochází ke znečištění ovzduší malými emisemi NO<sub>x</sub> a CO. Díky nízké koncentraci by se neměl jejich vliv na ovzduší negativně projevit. Potenciál této technologie je vysoký, stále probíhají zdokonalování procesu a genetické modifikace mikroorganismů pro zvýšení efektivity procesů. Největší výhodou je zbavování se nepotřebného odpadu. Produkce odpadních látek se stále zvyšuje a je všeobecnou snahou jejich minimalizace.

### Shrnutí kapitoly:

- Vlivem průchodu stejnosměrného proudu vodným roztokem se štěpí chemická vazba mezi vodíkem a kyslíkem – elektrolýza vody;

---

<sup>22</sup> BIČÁKOVÁ, O. *Možnosti výroby vodíku biologickými procesy* [online]. Paliva 2, 2010, s. 103-112. Dostupné z: [http://paliva.vscht.cz/data/clanky/29\\_moznosti\\_vyroby\\_vodik\\_u\\_biologickymi\\_procesy.pdf](http://paliva.vscht.cz/data/clanky/29_moznosti_vyroby_vodik_u_biologickymi_procesy.pdf)

<sup>23</sup> DOUCEK, A., *Výroba vodíku z biomasy* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=17>

- Celková účinnost elektrolýzy se pohybuje v rozmezí 25–35 %;
- Elektrolýza je energeticky velmi náročná. Pro výrobu 1 m<sup>3</sup> vodíku je potřeba přibližně 5,2 kWh;
- Vzhledem k čistotě procesu je elektrolýzou produkován velice čistý vodíkový plyn;
- Elektrolýza se využívá v oblastech s levnou a „zelenou“ energií;
- Při alkalické elektrolýze se jako elektrolytu využívá kyselina nebo zásada;
- Elektrolýza vody s polymerovým elektrolytem využívá pro přenos iontu membránu;
- Při vysokoteplotní elektrolýze část přiváděné energie tvořená nejen elektrickou energií ale i teplem;
- U termochemického cyklu jsou chemické reakce iniciovány teplem a ostatní chemické látky prochází v cyklu recyklací;
- U fotoelektrolýzy jsou elektrody ponořeny do elektrolytu, ale místo výroby proudu dochází ke štěpení vody na vodík a kyslík;
- Za přispění elektrické energie, vody a oxidu siřičitého vzniká tzv. westinghouse procesem vodík a kyselina sírová;
- Solární panely na mořské hladině mohou být rovněž využity k elektrolýze vody;
- Amoniak a močovina obsažené v moči jsou využívány k výrobě vodíku za pomoci technologie pee power;
- Při spalování nebo zplyňování biomasy může být vzniklá energie využito pro výrobu vodíku např. parním reformováním.

### Kontrolní otázky:

- 1) Popiš princip elektrolýzy vody.
- 2) Jaká chemická látka se využívá jako elektrolyt při alkalické elektrolýze vody?
- 3) Jaká chemická látka se využívá jako elektrolyt při elektrolýze vody s polymerovým elektrolytem?
- 4) Jaké jsou provozní podmínky teplot při vysokoteplotní elektrolýze?
- 5) Jaké energie je využíváno při termochemickém cyklu štěpení vody?
- 6) Co je tzv. westinghouse proces?
- 7) Kde se nejčastěji využívají solární vodíkové elektrárny?
- 8) Vysvětli pojem pee power.
- 9) Vyjmenuj a vysvětli nejznámější technologie výroby vodíku z biomasy.

## 4 PALIVOVÉ ČLÁNKY

### Cíle:

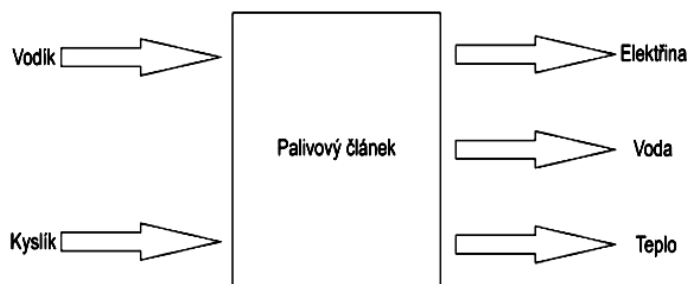
Po dokončení této kapitoly edukant:

- Vysvětlí princip palivového článku;
- Rozdělí články podle provozní teploty;
- Definuje články dle typu elektrolytu;
- Vyjmenuje další komponenty automobilu s palivovým článkem

### Klíčová slova:

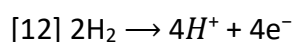
Palivový článek, elektrolyt

Existuje několik druhů palivových článků, které se od sebe liší především typem elektrolytu a provozní teplotou. Systémy se liší jednak chemickými reakcemi probíhajícími na jednotlivých elektrodách, provozní teplotou i účinností elektrochemických přeměn. Princip produkování elektřiny je založen na chemické reakci mezi vodíkem a kyslíkem. Tato reakce má za následek vznik energie a vody. Energie je produkována ve formě elektrického proudu. Všechny palivové články fungují na stejném principu viz obr. 4. Pokud si vzpomeneme na způsob tvorby vodíku pomocí elektrolýzy vody, zjistíme, že palivový článek funguje podobně. V tomto případě je však vstupní surovinou vodík a výstupní energií elektrický proud. Vodík je pumpován do oblasti anody. Proces rozdělí vodík na jeho ionty a kationty, viz rovnice [12].

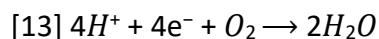


**Obrázek 5: Funkční princip palivového článku**

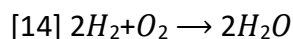
Zdroj: autor práce, 2023 Zdroj<sup>24</sup>



Elektrolyt povolí průchod protonům, ale zabrání toku elektronů od anody ke katodě. Elektrony se ke katodě musí dostat externím oběhem. Proudění elektronů tímto oběhem generuje elektrický proud. Poté se vzduch vžene do oblasti katody, kde se kombinuje s vodíkovými ionty a společně tvoří vodu a teplo, viz rovnice [13].



Celková reakce probíhající v palivovém článku je vyjádřena rovnicí [14].



Napětí palivového článku je velmi nízké. Uvádí se hodnota okolo 1 V. Pro využití v praxi se musí docílit mnohem vyššího napětí. To je docíleno sériovým zapojením více článků.

#### 4.1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Existuje několik druhů palivových článků, které se od sebe liší především typem elektrolytu a provozní teplotou. Systémy se liší jednak chemickými reakcemi probíhajícími na jednotlivých elektrodách, provozní teplotou i účinností elektrochemických přeměn.

Podle provozní teploty dělíme články na:

- nízkoteplotní 60 ÷ 130 °C
- středoteplotní 160 ÷ 220 °C

---

<sup>24</sup> Autor práce, 2023

- vysokoteplotní 600 ÷ 1050 °C

Podle typu elektrolytu se články dělí na články s:

- alkalické články (AFC's – alkaline fuel cells) v nichž je elektrolytem zpravidla zředěný hydroxid draselný KOH
- články polymerní s iontoměničovou membránou (PEMFC's – polymer electrolyte membrane fuel cells) v nichž je elektrolytem tuhý organický polymer
- články s kyselinou fosforečnou (PAFC's – phosphoric acid fuel cells) v nichž je elektrolytem kyselina fosforečná H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- články s roztavenými uhličitany (MCFC's – molten carbonate fuel cells) v nichž je elektrolytem směs roztavených uhličitánů
- články s tuhými oxidy (SOFC's – solid oxide fuel cells) v nichž jsou elektrolytem oxidy vybraných kovů<sup>25</sup>

Automobil na vodíkový pohon s palivovým článkem musí obsahovat i další velmi podstatné díly, bez kterých by nebyl schopen provozu:

- palivová nádrž: jeden nebo více speciálních válců uskladňují stlačený vodík při tlaku od 30 do 70 MPa.
- baterie: ukládá elektrickou energii a pomáhá autu s akcelerací. energii získává z rekuperace, přeměňuje kinetickou energii při brždění nebo zpomalování na elektrickou.
- elektromotor: motor s vysokým točivým momentem pohání buďto přední nebo zadní nápravu. energii získává přímo z palivového článku nebo z baterie. Vyžaduje menší údržbu než spalovací motor.

### Shrnutí kapitoly:

- Princip produkování elektřiny je založen na chemické reakci mezi vodíkem a kyslíkem;
- Podle provozní teploty dělíme články na: nízkoteplotní, středoteplotní a vysokoteplotní;

---

<sup>25</sup> Vlček, F. Alternativní pohony motorových vozidel, Brno: Vlastním nákladem, 2004. 234 s. ISBN 80-239-1602-5

- Podle typu elektrolytu se články dělí na alkalické, polymerní, s kyselinou fosforečnou, s roztavenými uhličitany a s tuhými oxidy.

### Kontrolní otázky:

- 1) Jaká chemická reakce probíhá v palivovém článku?
- 2) Jaká je hodnota napětí generována palivovým článkem?
- 3) S jakou teplotou pracují vysokoteplotní palivové články?
- 4) Jaká chemická látka tvoří elektrolyt alkalických palivových článků?

## 5 BEZPEČNOST A USKLADNĚNÍ VODÍKU

### Cíle:

Po dokončení této kapitoly edukant:

- Definuje bezpečnostní zásady při manipulaci s vodíkem a jeho biologické účinky;
- Rozlišuje mezi skladováním vodíku v plynném a kapalném skupenství;
- Vysvětlí princip skladování vodíku ve formě hydridů;
- Vysvětlí pojem absorpce a adsorpce.

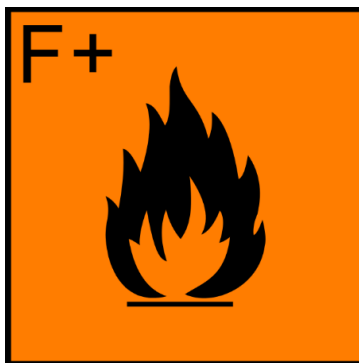
### Klíčová slova:

Skladování vodíku, kryogenní nádoby, hydridy, absorpce, adsorpce

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

## 1.1. Bezpečnost při manipulaci s vodíkem

S vodíkem je spojeno několik havárií. Tato skutečnost značně ovlivnila pohled širší veřejnosti na vnímání vodíku. Je brán jako značně nebezpečný. K těmto haváriím však převážně došlo díky selhání obsluhy či technické závadě. Z těchto důvodů je u vodíku zvláště důležité dbát



Obrázek 6: Symbol nebezpečnosti – extrémně hořlavý

Zdroj: Wikimedia Commons, 2023 Zdroj<sup>26</sup>

na rizika spojená s jeho použitím a je třeba zvýšit pozornost na sběr informací o podmínkách provozu zařízení. Vodík tvoří výbušné směsi s kyslíkem, fluorem a chlorem. Důležitým bezpečnostním pravidlem při práci s vodíkem je zamezit vzniku směsi vodíku a vzduchu, protože vodík je na vzduchu lehce zápalný. V prostředí s touto směsí může výbuch iniciovat jakýkoli zdroj (cigareta, elektrický výboj, jiskra, žhavý předmět). Z těchto důvodů je nezbytné dodržování příslušných bezpečnostních, technických a požárních předpisů na všech místech, kde se manipuluje s vodíkem. Symbol nebezpečnosti vodíku je na obr. 5. Vodík má při obvyklých teplotách záporný Joule-Thomsonův koeficient, a proto se zahřívá při uvolnění tlaku. Vzniká proto nebezpečí, že při rychlé expanzi stlačeného vodíku může dojít k samovolnému vznícení. V prostorách určených k práci a skladování vodíku je nutno zajistit stále větrání.

Kvůli jeho velice nízké hustotě (14,4krát lehčí než vzduch) se při únicích může zvyšovat jeho koncentrace ve stropních prostorách, což by mohlo způsobit výbuch. U tlakových lahví se

---

<sup>26</sup> Wikimedia Commons. [online]. Dostupné z:

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?search=extremely+flammable&title=Special:MediaSearch&go=Go&type=image>

stlačeným plynem se tlak v lahvi zvyšuje s rostoucí teplotou. Podmínky při skladování a používání lahví s vodíkem by měly zaručit, aby teplota plynu v tlakové lahvi nepřekročila 50 °C, jinak hrozí mechanické poškození odběrového systému vodíku (ventil, regulátor, rozvody).<sup>27</sup>

## 5.1 BIOLOGICKÉ ÚČINKY

Pro člověka je vodík nebezpečný ve vysokých koncentracích v uzavřených místnostech, kde způsobí snížení obsahu kyslíku ve vdechovaném vzduchu. Množství vodíku potřebné k vytvoření prostředí s nedostatkem kyslíku je mnohem větší než mez zápalnosti. Z toho plyne, že primárním nebezpečím je riziko výbuchu. Zkapalněný vodík, ale i chladný plyn, který se uvolňuje z kapaliny, mohou při kontaktu s kůží způsobit popáleniny. Kontakt s nedostatečně zaizolovanými zásobníky nebo potrubími s kapalným vodíkem může způsobit přilepení kůže k povrchu a její následné odtržení. Vdechnutí čistého vodíku má za následek ztrátu vědomí a téměř okamžitou smrt.

## 5.2 SKLADOVÁNÍ VODÍKU V PLYNNÉ FÁZI

Energetická náročnost skladování vodíku v plynném skupenství je nižší než v případě uskladnění jeho zkapalněné formy. Nádoby pro stacionární aplikace, jsou vyráběny z nízkouhlíkových nebo legovaných chrom-molybdenových ocelí bez použití svaru. Tlak v těchto lahvích se běžně pohybuje kolem 200 bar. V ČR jsou nejběžněji používané láhve o hmotnosti 61 kg, které mají objem 50 l. Pro čistější druhy vodíku jsou používány tlakové láhve o objemech 1 nebo 2 l. Pro zvýšení kapacity skladovacího prostoru se využívá shromažďování a propojování lahví do větších celků. Ve svazku bývá deset kusů tlakových lahví. Pro dopravní aplikace se obvykle používají kompozitní tlakové nádoby. Ty se vyrábějí od 10 l až po 300 l a jsou potaženy tenkou vrstvou kovu případně speciálním polymerem. Tato vrstva zabraňuje úniku plynu přes strukturu kompozitu. Tlak v nádobách je 350–700 bar (technologický limit je 1000 bar). V případě aplikací, které vyžadují vysokou spotřebu vodíku, je výhodnější dodávání v bateriových vozech. Plyn je poté na místě přetlačen do

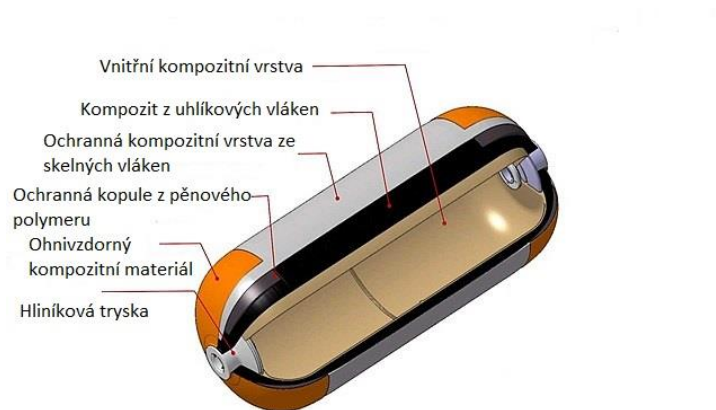
---

<sup>27</sup> TUČEK, Vít, Ludmila DVOŘÁKOVÁ a Jiří HANZAL. Česká asociace technických plynů: vodík[online]. Dostupné z:

[http://www.catp.cz/publikace2.php?download=catp\\_03-04-cz.pdf](http://www.catp.cz/publikace2.php?download=catp_03-04-cz.pdf)



tlakových zásobníků trvale umístěných u spotřebitele. Bateriové vozy jsou vybaveny velkým množstvím 50 l lahví nebo devíti kusy dlouhých ležatých tlakových nádob. Pro uskladnění vodíku v místě spotřeby se používají standardizované válcové tlakové zásobníky o pracovním tlaku 50 bar, viz obr. 6. Zásobníky se vyrábějí o objemech 25, 50 a 90 m<sup>3</sup>.



**Obrázek 7: Řez nádobou pro uchování vodíku**

Zdroj: Wikimedia Commons, 2023 Zdroj<sup>28</sup>

Další metodou skladování plynného vodíku je uložení v podzemních uložistiích. Obvykle jsou využívány vytěžené solné doly nebo vyčerpaná ložiska plynu. Tlak skladovaného plynu se pohybuje kolem 110 bar. Vyšší tlak se nepoužívá z důvodu hrozby překročení kapilárních sil udržujících vodu v mikropórech a následného úniku vodíku.

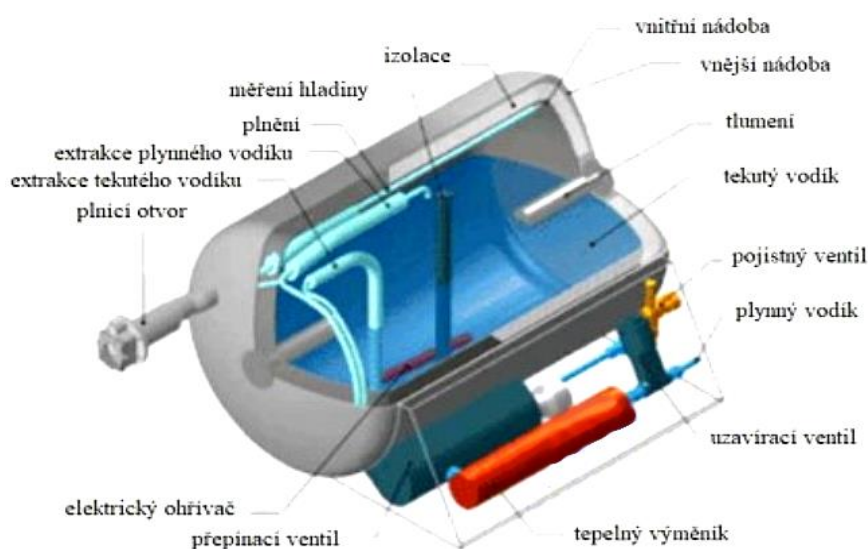
Plynný vodík se dá skladovat také ve skleněných mikrokuličkách. Jde o metodu skladování, která je ve fázi vývoje. Metoda by měla najít své uplatnění jako bezpečná forma paliva pro mobilní aplikace. Plnění kuliček probíhá při tlaku 350–700 bar a teplotě cca. 300 °C. Po naplnění jsou kuličky ochlazeny na pokojovou teplotu. K uvolnění vodíku dojde při opětovném zahřátí kuliček na teplotu 200–300 °C. Plnění i uvolňování vodíku probíhá pomocí difuze.<sup>29</sup>

<sup>28</sup> Wikimedia Commons. [online]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?search=hydrogen+storage+container&title=Special:MediaSearch&go=J%C3%ADt+na&uselang=cs&type=image>

<sup>29</sup> RIIS, Trygve, Gary SANDROCK, Oystein ULLEBERG a Preben J. S. VIE. Hydrogen

### 5.3 SKLADOVÁNÍ VODÍKU V KAPALNÉM SKUPENSTVÍ V KRYOGENNÍCH NÁDOBÁCH

Zkapalněním vodíku dojde ke zvýšení energetického obsahu na jednotku objemu, proto lze v kapalném skupenství uložit větší množství energie v daném objemu, než je tomu u skupenství plynného.  $\text{LH}_2$  (liquid  $\text{H}_2$ ) je uložen při teplotě  $-253\text{ }^\circ\text{C}$ . Energie potřebná pro zkapalnění je vysoká, obvykle se uvádí 30 % energie, která lze získat spálením zkapalněného vodíku. Následně je třeba počítat se ztrátami, které činí asi 3 % z objemu uskladněného vodíku na den. Proto je třeba vymyslet nové metody zkapalnění, které sníží požadavky na energii, a tím i náklady na celý proces.



**Obrázek 8: Kryogenní nádoba na vodík**

Zdroj: Wikimedia Commons, 202 Zdroj<sup>30</sup>

Důležitým faktorem ovlivňující energetickou náročnost je přeměna ortoformy na paraformu. Ortoforma představuje molekulu vodíku, kde mají atomy v molekule symetrický spin, zatím co paraforma má asymetrické spiny. Paravodík je stabilnější při nižší teplotě a nese nižší entalpický obsah. Z toho důvodu se při přeměně uvolňuje teplo, které zvyšuje energetickou náročnost procesu. Dalším faktorem je požadavek na čistotu plynu. Kromě helia je třeba

---

Storage: Gaps and Priorities. [online]. Dostupné z: [http://ieahia.org/pdfs/HIA\\_Storage\\_G&P\\_Final\\_with\\_Rev.pdf](http://ieahia.org/pdfs/HIA_Storage_G&P_Final_with_Rev.pdf)

<sup>30</sup> Wikimedia Commons. [online]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?search=liquid+hydrogen+container&title=Special:MediaSearch&go=%C3%ADt+na&uselang=cs&type=image>

ostatní plyny odstranit. Především CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> a kyslík, který nesmí překročit 1 mg.kg<sup>-1</sup> (po překročení hrozí exploze).

LH<sub>2</sub> se skladuje ve vícevrstvých nádobách s velmi dobrými izolačními vlastnostmi. Tyto nádoby jsou vybaveny přetlakovým mechanismem. Vlivem přestupu tepla z okolí dochází k vypařování LH<sub>2</sub>, a tím zvyšování tlaku v nádobě. Aby nedošlo k destrukci nádoby, je pomocí přetlakového mechanismu regulován tlak v nádobě odpouštěním vypařeného LH<sub>2</sub>. U běžně používaných nádob dosahují tyto ztráty až 3 % z obsahu na den. V některých případech je vypařený LH<sub>2</sub> zachycován a stlačován do přídatných tlakových lahví.<sup>31</sup>

### Srovnání konvenčních metod

Následující tabulka srovnává hmotnostní a objemové parametry pro plnou nádrž osobního automobilu střední třídy s dojezdem přibližně 500 km. To odpovídá 6 kg H<sub>2</sub> a 45 l benzínu.

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

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

---

<sup>31</sup> DLOUHÝ, Petr a Luděk JANÍK. Skladování vodíku I. *Česká vodíková technologická platforma*[online]. 2007. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovanivodiku/495-skladovani-vodiku-i>

### Skladování vodíku ve formě kovových hydridů

Systém tohoto uskladnění je založen na principu vázání vodíku do materiálu na bázi kovů při vhodných teplotách a tlacích. Reakce plynného vodíku s kovem se nazývá absorpční proces. Vodík je absorbován přímo do objemu materiálu. U jednoduchých krystalických hydridů kovů dochází k začlenění atomárního vodíku přímo do intersticiálních míst ve struktuře krystalografické mřížky. Vázání vodíku je exotermická reakce a při plnění zásobníku se uvolňuje teplo, proto je třeba náplň chladit. Při opačném postupu, tedy uvolňování vodíku z materiálu je třeba teplo dodat. Vodík se poté z materiálu uvolňuje v plynné formě. Proces lze mnohokrát opakovat bez ztráty skladovací kapacity. Sledovanými parametry u těchto systémů jsou především teplota, při které dochází k uvolnění vodíku z materiálu, hmotnostní a objemová kapacita absorbátoru, cena a složitost systému. Kovové hydridy měly potenciál prosadit se v mobilních aplikacích, jako reverzibilní uložení vodíku, přímo v dopravním prostředku, kde by uvolnění vodíku z materiálu proběhlo za nízké teploty a tlaku. Optimální provozní podmínky pro palivový článek s polymerní membránou jsou od 1–10 atm a teplotě 25–120 °C. Podmínky vychází z využití odpadového tepla palivového článku. Jednoduchý kovový hydrid jako např.  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  funguje za těchto podmínek. Jeho nevýhodou ovšem je nízká gravimetrická kapacita (podíl kapacity článku na jeho hmotnost) uložení vodíku (cca. 1,3<sub>hm</sub> %) a příliš vysoké náklady pro mobilní aplikace.

Dalšími materiály pro uložení jsou tzv. aktivované prášky bohaté na hořčík. V laboratorních podmínkách bylo dosaženo gravimetrické kapacity 5 – 6<sub>hm</sub> % při teplotě 260–280 °C. Lepší gravimetrickou kapacitu (např. 18<sub>hm</sub> % pro  $\text{LiBH}_4$ ), než u jednoduchých kovových hydridů poskytují i komplexní hydridy. Jejich nevýhodou je zhoršená reversibilita (uvolňování vodíku).<sup>32</sup>

---

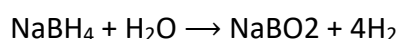
<sup>32</sup> EUROPEAN COMMISSION, Directorate General. *Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective* [online]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003. ISBN 92-894-6950-1.

Dostupné z: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/6013/1/EUR%2020995%20EN.pdf>

## Skladování vodíku ve formě chemických hydridů

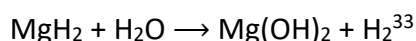
Uskladnění vodíku ve formě chemických hydridů je označení pro ostatní hydridy, které v sobě (až na výjimky) neobsahují kov. Jde především o sloučeniny bóru a dusíku. Vodík je generován z materiálu pomocí chemické reakce. Často se jedná o reakce mezi hydridy a vodou nebo alkoholy. Reakce jsou hůře reversibilní než u kovových hydridů, a proto je jejich použití přímo ve vozidle složitější. Vyhořelé palivo a vedlejší produkty jsou vyjímány a následně regenerují mimo vozidlo.

**Hydrolýza.** Reakce mezi chemickými hydridy a vodou za vzniku vodíku. Do této kategorie spadá např.  $\text{NaBH}_4$ .



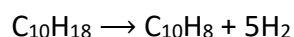
Aby byla s palivem možná manipulace a nedošlo k reakci např. při čerpání paliva do dopravního prostředku, jsou hydridy před vlhkostí chráněny pomocí suspenze v stabilizované kapalině. Ve chvíli, kdy je třeba uvolnit vodík, suspenze je smíchána s vodou a dojde k produkci vodíku ve velmi čisté formě. Gravimetrická kapacita je asi 4<sub>hm</sub> %.

Dalším materiálem pro hydrolýzu, který je zkoumán, je  $\text{MgH}_2$ . Jeho gravimetrická kapacita v laboratorních podmínkách dosahovala až 11<sub>hm</sub> %.



## Hydrogenace / dehydrogenace

Hydrogenace je chemická reakce, jejíž podstatou je přidání molekuly vodíku do sloučeniny. Opačným procesem je dehydrogenace, při které dochází naopak k uvolnění vodíku ze sloučeniny. Tyto reakce jsou po mnoho let studovány jako možnost skladování vodíku. Reakce při přeměně decalinu ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) na naftalen ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) může uvolnit 7,3<sub>hm</sub> % vodíku při teplotě 210 °C. Výhodou této metody je, že pro reakci není třeba přítomnost vody.



---

<sup>33</sup> ENERGY.GOV: OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY [online]. Dostupné z: <http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-celltechnologies-office>

Nové výzkumy se zaměřují na reakci mezi hydridy lehkých kovů s metanolem a etanolem. Metoda by měla poskytovat řízenou produkci vodíku při pokojové teplotě. Nevýhodou je, stejně jako u reakcí s vodou, složitý proces regenerace. Pro mobilní aplikace je další nevýhodou nutnost potřeby alkoholu při reakci, který zvyšuje hmotnost a náklady na celý systém.

### **Skladování vodíku pomocí sorpce**

Výzkum uložení vodíku pomocí sorpce, je důležitým tématem vědecké komunity několika posledních let. Sorpce funguje na principu hromadění látky (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu). Adsorbční kapacita materiálu roste s jeho povrchem. Znamé, jsou dva druhy. Prvním je fyzikální adsorpce, která využívá přitažlivých sil. Druhým způsobem je chemická sorpce, která využívá chemických vazeb.

### **Uhlíkové nanotrubic**

Nové experimenty ukazují, že kapacita uložení vodíku v uhlíkových nanotubicích (anglicky carbon nanotubes, dále jen CNT), při pokojové teplotě a tlaku 8 MPa nepřekoná hodnotu 0,42<sub>hm</sub> %. Svazek CNT ukládají velké množství vodíku, ale pouze za kryogenních podmínek. Experimentální a teoretické studie ukázaly, že tento jev způsobuje malá interakce mezi H<sub>2</sub> a CNT, při pokojové teplotě.<sup>34</sup>

**Nanotrubic nitridu bóru** Dalším materiálem pro uložení vodíku jsou nanotrubic nitridu bóru (anglicky boron nitride nanotubes, dále jen BNNTs). Jedná se o materiál na bázi uhlíku, do kterého byly importovány heteroatomy. Tím bylo dosaženo vyšší interakce nanotrubic s H<sub>2</sub>, než je tomu u CNT. Experimenty ukazují, že je možné uložit až 2,6<sub>hm</sub> % vodíku při pokojové teplotě. Další pokusy ukázaly, že pokud by se BNNTs zhroutila struktura, bylo by možné při pokojové teplotě, uložit až 4,2<sub>hm</sub> % vodíku.

### **Pillared graphen**

Materiály na bázi uhlíku mají velký potenciál, uplatnit se v komerčních aplikacích. Jedna z věcí, která brzdí jejich využití, je nutnost zvětšení skladovací kapacity. Je třeba zvýšit

---

<sup>34</sup> FROUDAKIS, George E. Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. *Materialstoday*[online]. 2011, vol. 14, issues 7-8. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701626>

množství adsorbovaných molekul vodíku. Je prokázáno, že adsorpce závisí na pórovitosti materiálu. Z těchto důvodů byl navržen tzv. pillared graphen. Jedná se o kombinaci dvou forem uhlíku. Skládá se z paralelních vrstev grafenu, na které jsou vertikálně umístěny uhlíkové trubice. Tento materiál poskytuje možnost změny jeho pórovitosti. Malé póry mají za následek zhoršení ukládání molekul vodíku nebo úplně znemožní jejich uložení. Na druhou stranu, velké póry mají za následek prázdný prostor v materiálu. Pouze s ideální velikostí pórů můžeme dosáhnout optimální skladovací kapacity. Pórovitost lze měnit pomocí různých délek a průměrů trubic, spolu se změnou vzdáleností mezi trubicemi.<sup>35</sup>

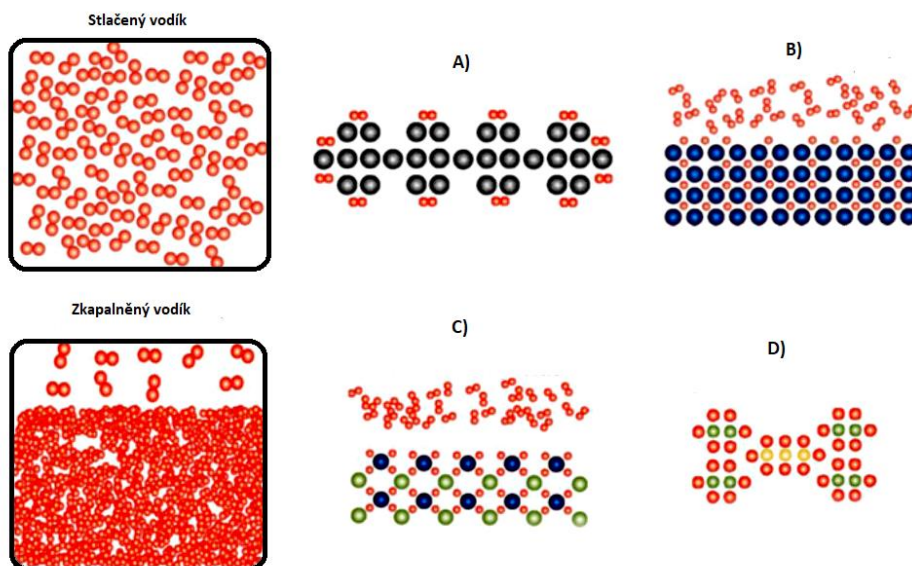
### **Shrnutí alternativních technologií**

V předchozí kapitole byly zmíněny hlavní alternativní technologie uskladnění vodíku. Celkově je spousta jiných metod ve vývoji, experimentuje se se všemi sloučeninami nesoucí vodík od uhlovodíků až po amoniak a stále se zdokonalují již známe metody. Následující obr. 9 znázorňuje principy, jak fungují jednotlivé konvenční a alternativní metody. Obrázky v prvním sloupci znázorňují stlačený a zkapalněný vodík. Obrázek A znázorňuje princip uchovávání vodíku na povrchu pevných látek adsorpcí, kdy je vodík vázán ve vodíkových molekulách H<sub>2</sub> nebo může být vázán pouze po atomech H. Obrázek B představuje absorpci vodíkových atomů, které jsou vtaženy do mřížek materiálů (tato metoda umožňuje uchování většího množství vodíku v menších objemech za nízkých tlaků a téměř pokojových teplot. Obrázky C a D znázorňují složité hydridy, kde je vodík pevně vázán v jejich molekulových strukturách v podobě chemických sloučenin obsahujících vodík. Hustota se zvyšuje od A po D.<sup>36</sup>

---

<sup>35</sup> DIMITRAKAKIS, Georgios K., Emmanuel TYLIANAKIS a George E. FROUDAKIS. Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage. *Nano Letters* [online]. 2008-10-08, vol. 8, issue 10, s. 3166-3170. DOI: 10.1021/nl801417w. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl801417w>

<sup>36</sup> *Fuel cell technologies program* [online]. Zveřejněno: Leden 2011. Dostupné z: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fct\\_h2\\_storage.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fct_h2_storage.pdf)



Obrázek 9: Princip funkcí různých metod uskladnění vodíku

Zdroj: Wikimedia Commons, 2023 Zdroj<sup>37</sup>

## 5.5 BEZPEČNOST V AUTOMOBILOVÉM ODVĚTVÍ

Všechny paliva obsahují vysokou koncentraci energie a mohou tak být za určitých podmínek nebezpečná. Vodík lze však považovat jako podobně bezpečný nebo dokonce bezpečnější než každé jiné palivo. Vodíkové nádrže jsou testovány kromě standardních crashtestů také tak, aby odolaly střelbě z odstřelovací pušky. Nádrže dokážou odolat dvojnásobnému tlaku, než kterého bude za standardních podmínek dosaženo. Podobně bezpečné jsou i plnicí stanice, které mají celou řadu systémů zaměřujících se na bezpečnost při práci s vysokým tlakem.

Výhodou v bezpečnosti použití vodíku je i jeho velmi nízká hustota, kdy při proražení nádrže dojde k jeho rychlému stoupání, proto se neakumuluje v blízkosti nehody. Při požáru tak dojde k tvorbě plamene, který bude stoupat kolmo vzhůru a nedojde tak k požáru vozidla jako je tomu u kapalných fosilních paliv.

<sup>37</sup> Wikimedia Commons. [online]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/s/index.php?search=hydrogenace&title=Special:Media+Search&go=Go&type=image>



Výroba vodíku probíhá již desítky let a nedochází při ní prakticky k žádným mimořádným tragédiím. Vodík je také mimo jiné plyn, který není zdraví škodlivý, nemusíte se tak bát jeho úniku. Systémy v moderních vodíkových elektromobilech jsou navíc vyvíjeny tak, aby se v případě havárie uzavřely a nemohlo tak dojít k náhlému vzplanutí.

### Shrnutí kapitoly:

- Vodík tvoří výbušné směsi s kyslíkem, fluorem a chlorem, které jsou velmi snadno zápalné;
- Při rychlé expanzi stlačeného vodíku může dojít k samovolnému vznícení;
- Přímý kontakt s vodíkem způsobuje popáleniny, jeho vdechnutí pak ztrátu vědomí a smrt;
- Skladování vodíku v plynném skupenství je méně energeticky náročné, pro skladování se využívají nádoby o objemu 50 l a tlaku 200 bar;
- Další metodou skladování plynného vodíku je uložení v podzemních uložistiích;
- Plynný vodík se dá skladovat také ve skleněných mikrokuličkách;
- Zkapalněný vodík je skladován při teplotě  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Až 30 % energie získané ze zkapalněného vodíku je třeba k jeho zkapalnění;
- Vlivem přestupu tepla z okolí dochází k vypařování LH<sub>2</sub>, a tím zvyšování tlaku v nádobě;
- Vodík může být absorbován přímo do krystalické mřížky kovových i nekovových materiálů;
- Vodík se může vázat i povrchově na jiné materiály formou adsorpce, a tímto způsobem je možno jej skladovat.

### Kontrolní otázky:

- 1) S jakými chemickými prvky tvoří vodík výbušnou směs?
- 2) Popiš, v jakém skupenství se může vodík skladovat.
- 3) Vysvětli pojem skladování vodíku ve formě hydridů
- 4) Co je adsorpce?
- 5) Co je absorpce?

Vodík jako zdroj energie je v dnešní době velmi aktuálním tématem. Bývá označován jako palivo 21. století. Jeho výroba je velmi důležitý proces, který může vycházet z různých surovin. V současné době se vyrábí 48 % vodíku ze zemního plynu, 30 % z ropy, 18 % z uhlí a pouze 4 % pomocí elektrolýzy. Z předchozích informací je jasné, že dominuje výroba z fosilních paliv a jen málo je do produkce zapojena elektrolýza. Termochemické, biochemické a fotochemické procesy výroby jsou stále na začátku vývoje a zatím nenašly své uplatnění v průmyslu. Z hlediska využití vodíku jako pohonné látky mají ovšem smysl procesy, které využívají jiných surovin, než je ropa nebo zemní plyn, protože tato paliva lze využívat přímo k pohonu motorových vozidel.

To je jedním z důvodů, proč musíme do budoucna najít alternativu za výrobu vodíku z fosilních paliv. Elektrolýza vody v současnosti není schopna konkurovat z důvodů vysoké energetické náročnosti. Její použití je vhodné ve státech, které disponují levnou energií a dostatkem vody. Příkladem je Island, který získává energii z geotermálních pramenů. Další zajímavou metodou pro výrobu vodíku z vody jsou tzv. generátory čtvrté generace. Zahřáté chladicí médium má dostačující teplotu pro některé nadějně chemické cykly či vysokoteplotní elektrolýzu. Ovšem nejpravděpodobnější variantou, která by v budoucnu mohla být konkurence schopná fosilním palivům, je výroba vodíku pomocí zpracování biomasy. Biomasa patří k nejperspektivnějším obnovitelným zdrojům. Mimo možnosti výroby vodíku poskytuje široké energetické využití. Narozdíl od výroby, která má cíle téměř splněny, uskladnění vodíku stále způsobuje velký problém v globálním rozmachu využití tohoto paliva. Překážky, které je třeba překonat, jsou především vysoká hmotnost a velký objem skladovacích systému. Dále se jedná o vysoké náklady, které značně převyšují náklady spojené s využitím fosilních paliv. Třeba je také zvýšit energetickou účinnost. Do toho spadají vysoké energetické nároky na komprese, zkapalňování nebo složitá regenerace u chemických sloučenin.

## 7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY:

BIČÁKOVÁ, O. Možnosti výroby vodíku biologickými procesy [online]. Paliva 2, 2010, s. 103-112. Dostupné z: [http://paliva.vscht.cz/data/clanky/29\\_moznosti\\_vyroby\\_vodiku\\_biologickymi\\_procesy.pdf](http://paliva.vscht.cz/data/clanky/29_moznosti_vyroby_vodiku_biologickymi_procesy.pdf)

BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. Základy zpracování a využití ropy. 2., přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 254 s. ISBN 80-708-0619-2.

BRANDEJSKÁ, E.; PROKEŠ, O.; TENKRÁT, D. Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů [online]. Energie z biomasy, Brno. Dostupné z: [http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa\\_v/papers/08-Brandejska.pdf](http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/08-Brandejska.pdf)

DeWEERDT, S. Pee power could fuel hydrogen cars [online]. Conservation Magazine. Dostupné z: <http://www.guardian.co.uk/environment/2011/mar/09/peepower-fuel-hydrogen-urine>

DIMITRAKAKIS, Georgios K., Emmanuel TYLIANAKIS a George E. FROUDAKIS. Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage. Nano Letters [online]. 2008-10-08, vol. 8, issue 10, s. 3166-3170. DOI: 10.1021/nl801417w. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl801417w>

DLOUHÝ, Petr a Luděk JANÍK. Bezpečnost. Česká vodíková technologická platforma [online]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/bezpecnost/496-bezpecnost>

DLOUHÝ, Petr a Luděk JANÍK. Skladování vodíku I. Česká vodíková technologická platforma [online]. 2007. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovanivodiku/495-skladovani-vodiku-i>

DOUCEK, A., JANÍK, L., TENKRÁT, D., DLOUHÝ, P. Využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie [online]. Chemagazín, 2010, č.3, roč. 20. Dostupné z: [http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin\\_2010/file/CHXX3\\_cl1.pdf](http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX3_cl1.pdf)

DOUCEK, A., Výroba vodíku z biomasy [online]. Česká vodíková technologická platforma. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=17>

DOUČEK, Aleš, Daniel TENKRÁT a Petr DLOUHÝ. Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie. Paliva [online].

ENERGY.GOV: OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY [online]. Dostupné z: <http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-celltechnologies-office>

EUROPEAN COMMISSION, Directorate General. Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective [online]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003. ISBN 92-894-6950-1.

FROUDAKIS, George E. Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. Materialstoday[online]. 2011, vol. 14, issues 7-8. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701626>

Fuel cell technologies program [online]. Zveřejněno: Leden 2011. Dostupné z: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fct\\_h2\\_storage.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fct_h2_storage.pdf)

HADRAVA, Jan, Roman VOKATÝ, HLINČÍK a Daniel TENKRÁT. Porovnání kvality vodíku z různých technologií výroby. Paliva [online]. 2013, roč. 5, č. 3, 79 – 83. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=95>

Historie objevu kyslíku a vodíku, prvků tvořících vodu. In: BŘÍŽĎALA, Jan. EChem. Book: Multimediální učebnice chemie [online]. Dostupné z: <http://www.e-chembook.eu/cz/historie-objevu-kysliku-a-vodikuprvku->

HORČÍK, J. Výroba vodíku s pomocí solárních elektráren [online]. Ekologické bydlení. Dostupné z: <http://www.ekobydleni.eu/energie/vyroba-vodik-u-s-pomocisolarnich-elektraren>

<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/6013/1/EUR%2020995%20EN.pdf>

[http://www.catp.cz/publikace2.php?download=catp\\_03-04-cz.pdf](http://www.catp.cz/publikace2.php?download=catp_03-04-cz.pdf)

Hydrogen technologies. Bellona, [online]. Dostupné z: <http://www.interstatetraveler.us/Reference-Bibliography/Bellona-HydrogenReport.html>

Hydrogen: The Isotopes and Forms. In: Infoplease [online]. Dostupné z: <http://www.infoplease.com/encyclopedia/science/hydrogen-theisotopes-forms.html>

Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku [online]. Dostupné z [http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-ielektroniku-p6d/tec\\_tecnika.aspx?c=A080127\\_234744\\_tec\\_tecnika\\_vse](http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-ielektroniku-p6d/tec_tecnika.aspx?c=A080127_234744_tec_tecnika_vse)

KOTEK, Luboš. Specifika analýzy rizik vodíku. Automa: časopis pro automatizační techniku [online]. Dostupné z: [http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=31466](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=31466)

Plyn budoucnosti. Jak daleko je Česko na cestě k jeho využití? - Ekolist.cz. Ekolist.cz: životní prostředí, příroda, ekologie, klima, biodiverzita, energetika, krajina, doprava i cestování [online]. Dostupné z: <https://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/vodik-v-cesku.jak-daleko-jsme-na-cestech-k-vyuziti-plynu-budoucnosti>

RIIS, Trygve, Gary SANDROCK, Oystein ULLEBERG a Preben J. S. VIE. Hydrogen

Storage: Gaps and Priorities. [online]. Dostupné z:

[http://ieahia.org/pdfs/HIA\\_Storage\\_G&P\\_Final\\_with\\_Rev.pdf](http://ieahia.org/pdfs/HIA_Storage_G&P_Final_with_Rev.pdf)

TUČEK, Vít, Ludmila DVOŘÁKOVÁ a Jiří HANZAL. Česká asociace technických plynů: vodík[online].

Vlk, F. Alternativní pohony motorových vozidel, Brno: Vlastním nákladem, 2004. 234 s.

ISBN 80-239-1602-5

Výroba vodíku parním reformováním. Petroleum.cz, [online]. <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>

Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů [online]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2006/08%20-%20Brandejska.pdf>