

**Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie (B1201)
Studijní obor (existuje-li): HPZ (1604R002)



Artem Polezhaev

Vybrané metody získávání vodíků a nerostné suroviny
nezbytné pro jejich realizaci
Selected methods of hydrogen obtaining and mineral resources
for their implementation

Typ závěrečné práce:

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Mgr. Miloš Faltus, Ph.D.

Praha, 2021

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Vybrané metody získávání vodíků a nerostné suroviny nezbytné pro jejich realizaci vypracoval pod vedením vedoucího práce samostatně za použití v práci uvedených pramenů a literatury. Dále prohlašuji, že tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Místo a datum odevzdání práce

.....

Podpis

Praha, 2021

Poděkování

Rad bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Mgr. Miloš Faltus, Ph.D. za jeho čas, vstřícnost a cenné rady. Také bych chtěl poděkovat za pomoc a podporu mé rodině, která byla vždy blízko.

ANOTACE

Vodík je vysoce účinné a ekologické palivo. Dnes je rozsáhlé využití vodíku zvládnuto v průmyslových chemických procesech a raketové technologii. Produkce vodíku ve světě přesáhla 70 milionů tun a rychle roste. S dalším rozvojem by tento nosič energie mohl sloužit jako zdroj energie pro lokální výrobu elektřiny a tepla, zásobování domácností energií, skladování energie, dopravu včetně tankování automobilů. Vodík se vyrábí z vody pomocí obnovitelných nebo jaderných zdrojů a stává se obnovitelným palivem, které přispívá k udržitelnému rozvoji světového společenství a poskytuje univerzální zdroj energie, který je tak či onak využíván téměř všemi průmyslovými odvětvími.

Anotace obsahuje pouze strukturní charakteristiku práce, jejích cílů a použitých metod.

Anotace shrnutí výsledků práce, jež je naopak součástí abstraktu.

KLÍČOVÁ SLOVA

5 až 10 klíčových slov vystihujících práci

VODÍK, METAN-VODÍKOVÉ PALIVO, METAN-VODÍKOVÁ SMĚS, DEKARBONIZACE, NÍZKOUHLÍKOVÁ EKONOMIKA, KLIMATICKÉ ZMĚNY, TOXICKÉ EMISE, VYHLÍDKY, ELEKTROLÝZA.

Obsah

1. Úvod do problematiky.
2. Vodík
 - 2.1. Historie objevů
 - 2.2. Vyhledky
3. Způsoby získávání
 - 3.1. Z fosilních paliv
 - 3.1.1. Parní reformování metanu
 - 3.1.2. Adiabatická konverze metanu
 - 3.1.3. Zplyňování uhlí
 - 3.2. Rozklad vody hydroreaktivními slitinami
 - 3.2.1. S hliníkem
 - 3.2.2. Borohydrid sodný
 - 3.3. Elektrolýza
 - 3.3.1. Vodně-alkalické elektrolyzéry
 - 3.3.2. Elektrolyzéry PEM
 - 3.4. Ostatní metody
 - 3.4.1. Fotokatalytická metoda
 - 3.4.2. Mikrobiologická metoda
 - 3.4.3. Plasmochemická metoda
4. Aplikace
 - 4.1. Použití vodíku v chemickém průmyslu
 - 4.2. Použití vodíku v metalurgii.
 - 4.3. Přímá přeměna vodíku na elektřinu.
 - 4.4. Vodík jako palivo spalovacích motorů.
 - 4.5. Alternativní a perspektivní aplikace
5. Skladování, problémy
 - 5.1. Systémy skladování kapalného vodíku.
 - 5.2. Skladování vodíku v různých nosičích (hydridy kovů, alanáty, borohydridy, amdy).
 - 5.3. Skladovací systémy v mikrokuličkách a/nebo absorbentech.
 - 5.4. Vodík uložený v multikapilárních strukturách.
6. Materiály nezbytné k realizaci vodíkových technologií (a možnosti jejich zajištění) (v pořádku)
 - 6.1. Materiály pro elektrolytickou výrobu, separaci a rafinaci vodíku
 - 6.2. Materiály pro výrobu vodíku z fosilních paliv a metanu
 - 6.3. Materiály pro skladování vodíku
 - 6.4. Skladování kryogenně či tlakem zkapalněného vodíku
 - 6.5. Materiály pro skladování vodíku v maticích
 - 6.6. Materiály pro katalyzátory chemických procesů za účasti vodíku
 - 6.7. Materiály pro výrobu palivových článků a spalovacích motorů
7. Závěr
8. Soupis tabulek (v pořádku)
9. Soupis obrázků (v pořádku)
10. Soupis použitých informačních zdrojů

1. Úvod do problematiky.

Tato práce se bude zabývat metodami výroby vodíku jako jedné ze slibných oblastí světové energetiky, dalšími možnostmi využití vodíku rovněž a minerálním a přírodními zdroji, nezbytnými pro jejich realizaci. Jejich výhody a nevýhody budou porovnány s aplikovanými metodami v různých podmínkách jak v Evropě, tak i v dalších oblastech světa, včetně podmínek ruského Dálného východu. Podmínky v těchto regionech se liší, což má zásadní význam pro uplatňování „zelených“ výrobních metod. Ale existují i výrobní řetězce, které jsou klimatem méně ovlivněny. Například takzvaný „fialový“, „šedý“ a „modrý“ vodík.

Budou srovnávány a hodnoceny jednotlivé technologie od dlouho známých až po ty nejnovější, které jsou považovány za perspektivní, pro jejich průmyslovou realizovatelnost. Tato práce se také pokusí zodpovědět otázku, zda je získávání a využívání vodíků z přírodních zdrojů smysluplné a prospěšné pro životní prostředí i pro společnost.

2. Vodík

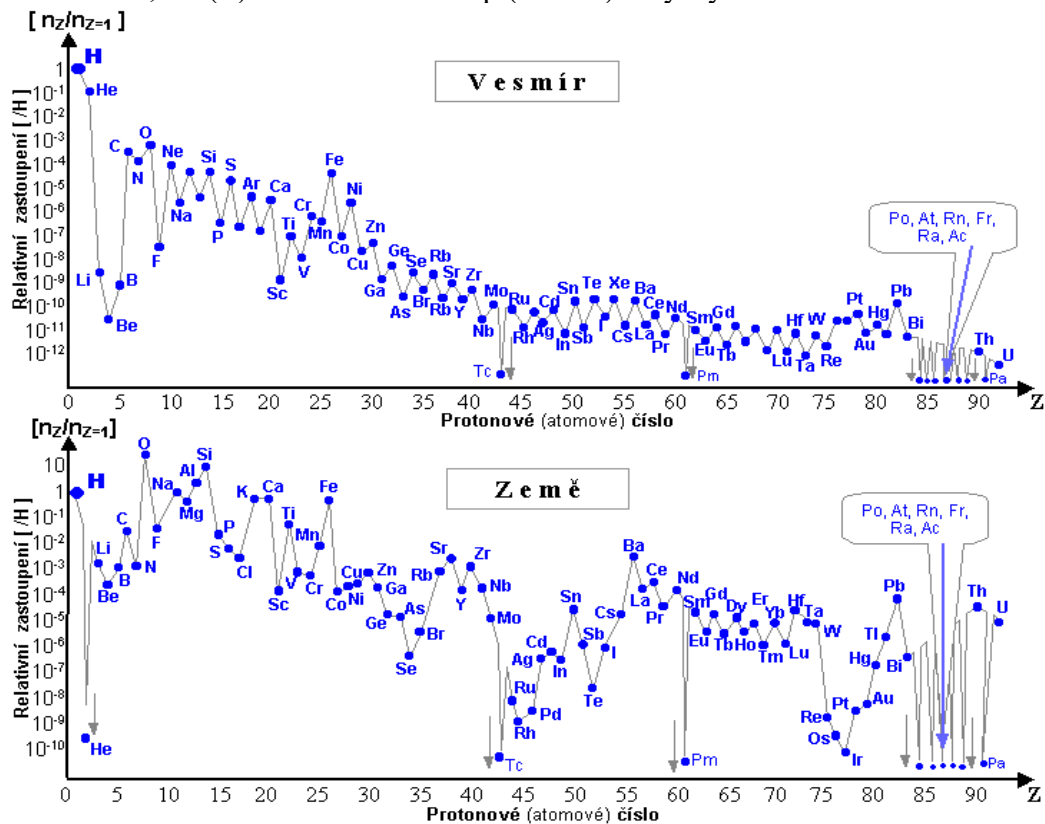
Monoatomická forma vodíku je nejrozšířenější chemickou látkou ve vesmíru a představuje přibližně 75 % veškeré baryonové hmoty. Hvězdy, kromě kompaktních, se skládají hlavně z vodíkového plazmatu. Vodík je rovněž nejrozšířenější složkou planetárních mlhoviny a mezihvězdných mračen plynů.



Obrázek 1. Zastoupení vodíku ve vesmíru

Vodík je nejlehčí z prvků v periodické tabulce. Jsou ale známy tři izotopy vodíku, které mají svá vlastní jména: ^1H - protium, ^2H - deuterium a ^3H - tritium (radioaktivní). Jádro nejběžnějšího izotopu, protia, se skládá pouze z jednoho protonu a neobsahuje neutrony.

^1H lehký vodík (protium) – výskyt: 99.9844 % 2; ^2H (D) těžký vodík (deuterium) – výskyt: 0.0156 % 3; ^3H (T) radioaktivní izotop (tritium) – výskyt: 10^{-15} – 10^{-16} %.



Obrázek 2. Zastoupení jednotlivých prvků ve vesmíru a na Zemi

Deuterium je velmi důležitým prvkem pro budoucnost energetiky, zejména pokud bude zvládnuta jako zdroj pro výrobu energie zvládnutá horká termojaderná fúze. V této práci se ale budu zabývat nejběžnějším izotopem vodíku – protiem.

Tabulka 1 - Výhřevnosti paliv

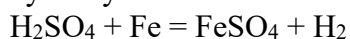
Výhřevnost vybraných paliv			
Pevné palivo	Výhřevnost (MJ/kg)	Kapalné palivo	Výhřevnost (MJ/kg)
Hnědé uhlí	14 - 20	Motorová nafta	42,6
Černé uhlí	20 - 32	Lehký topný olej	42,3
Koks	25 - 34	Těžký topný olej	40,6
Dřevo suché (vč. pelet)	14 - 19	Benzin (A95)	43,5
Sláma obilná	15,5	Plynné palivo	Výhřevnost (MJ/m³)
TAP (tuhá alternativní paliva)	15 -25	Zemní plyn	33,5
Komunální odpad	8 - 10	Propan - butan	46,40
Rašelina	10 - 16	Bioplyn	22,5
Uhelné brikety	20 - 25	Svítiplyn	14,5
Uhlí dřevěné	25 - 28	Vodík	10,7

Tabulka 2 - Výhřevnost vybraných plynných paliv vztaženo na 1 g a na 1 m³ při atmosférickém tlaku

Výhřevnost vybraných plynných paliv		
Palivo	Výhřevnost (MJ/kg)	Výhřevnost (MJ/m ³)
Methan	50,01	33,8
Ethan	47,8	61,3
Vodík	119,55	10,75 ,54

1.1 Historie objevů

Vodík je nejrozšířenější látkou ve vesmíru. Přitom si teprve v 16. století všiml švýcarský alchymista Paracelsus (Philip Auerol) úniku jakéhosi plynu při ponoření železných pilin do kyseliny sírové.



V budoucnu byly metody zdokonaleny a nyní má člověk možnost získat vodík v průmyslovém měřítku pro potřeby průmyslu a dalších oblastí národního hospodářství.

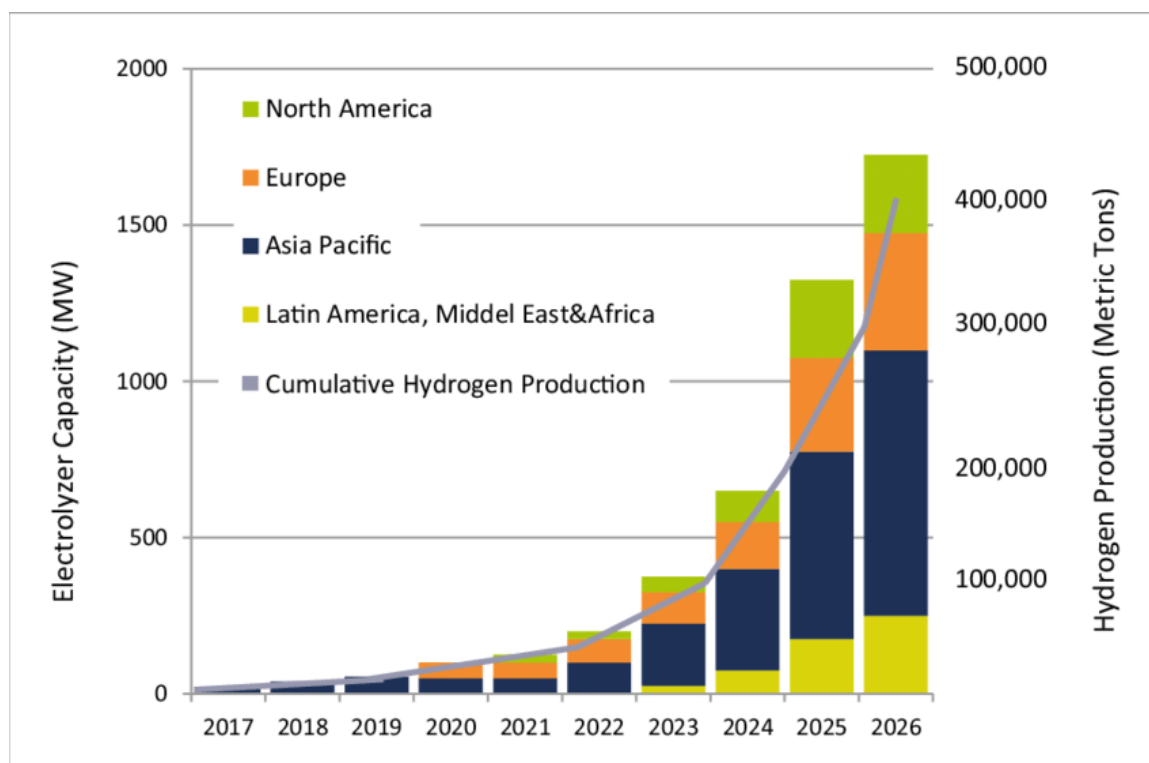
Jako další, v roce 1671 Robert Boyle podrobně popsal reakci mezi železnými pilinami a zředěnými kyselinami, při které se uvolňuje plynný vodík. Ale tehdy jej ještě jako samostatný prvek nerozeznal. V roce 1766 Henry Cavendish jako první rozpoznal plynný vodík jako individuální prvek a nazval plyn uvolněný při reakci kovu s kyselinou „hořlavý vzduch“. Navrhl, že „hořlavý vzduch“ je totožný s hypotetickou látkou zvanou „phlogiston“ a v roce 1781 zjistil, že při jeho spalování vzniká voda. Michail Lomonosov také přímo poukázal na uvolňování vodíku, ale už pochopil, že se nejedná o flogiston. Teprve francouzský chemik Antoine Lavoisier spolu s inženýrem Jeanem Meunierem provedli v roce 1783 pomocí speciálních plynoměrů syntézu vody a následně její analýzu, rozkládající vodní páru horkým železem. Zjistil tedy, že „hořlavý vzduch“ je součástí vody a lze ho z ní získávat. Právě Lavoisier označil tento plyn za samostatný prvek a nazval jej, podle jeho schopnosti vytvářet s kyslíkem vodu, jako "hydrogen". První rozklad vody pomocí elektrického proudu provedl Jan Rudolph Deiman a Adrian Paets v r. 1789. Český název vodík pak pochází od Jana Svatopluka Presla.

1.2 Vyhledky

S rozvojem technologií a průmyslové výroby vznikají nové oblasti praktického využití vodíku a jeho potřeba velmi roste. Každý rok se celosvětově zvyšuje o 8–10 %. Rychlý růst výroby vodíku je dán především rozvojem tak velkých oblastí jeho spotřeby, jako je výroba čpavku, močoviny a metanolu, a také širokým využitím vodíku v petrochemickém průmyslu v procesech hydrokrakování, hydrorafinace ropy. Produkty ze znečištění sírou z důvodu potřeby snižování úrovně znečištění ovzduší oxidy síry a výroby různých petrochemických produktů. Vodík se ve velkém množství používá v chemickém průmyslu při syntéze čpavku Haber - Boschovou metodou, výrobě kyseliny mravenčí a při výrobě metylalkoholu. V potravinářském průmyslu se používá k přeměně tekutých tuků na pevné (jejich hydrogenaci). Stále více se také objevuje volání po použití vodíku jako paliva, které by nahradilo všechny ostatní generace, ale to je otázka budoucnosti, protože v době energetické krize, která se ve světě rozvinula, mimo jiné v důsledku dopadu pandemie, to je ještě obtížnější, ale krize je vždy dobou změn a příležitostí. Další výhodou vodíku jako obnovitelného zdroje energie je možnost přímé přeměny energie chemické reakce jeho kombinace s kyslíkem na elektrický

proud v tzv. palivových článcích. Vodíkové proudové zdroje jsou často vnímány jako ideální řešení globálních energetických problémů – jejich použití zcela eliminuje možnost emisí látek znečišťujících životní prostředí. Takové palivové články lze využít k přepravě a skladování energie vyrobené z obnovitelných zdrojů a „vodíkové hospodářství“ se jeví jako optimální cesta pro rozvoj civilizace. Stávající technologie (jak pro výrobu samotného vodíku, tak pro získávání elektřiny z něj) však mají k dokonalosti stále velmi daleko, ale každým rokem vzbuzují větší a větší důvěru.

British Petroleum (BP) si stanovilo za cíl získat do roku 2030 10% podíl na celosvětové produkci čistého vodíku a aktivně podporuje projekty zeleného a modrého vodíku v USA, Velké Británii, Evropě, Austrálii a Číně. Dosažení tohoto cíle umožní společnosti BP produkovat více než 100 000 barelů syntetického paliva denně oproti 22 000 barelů, které produkuje v současnosti (14). Společnost bude vyvíjet vodíkové projekty na pozadí snížení produkce ropy a zemního plynu o více než 40 % a závazku BP snížit emise uhlíku o 35–40 % do roku 2030. Plánuje se desetinásobné navýšení investic společnosti do odvětví vodíku a to až 5 miliard USD ročně.



Obrázek 3. Vývoj a předpokládaný vývoj výroby vodíku v jednotlivých částech světa

2. Způsoby získávání

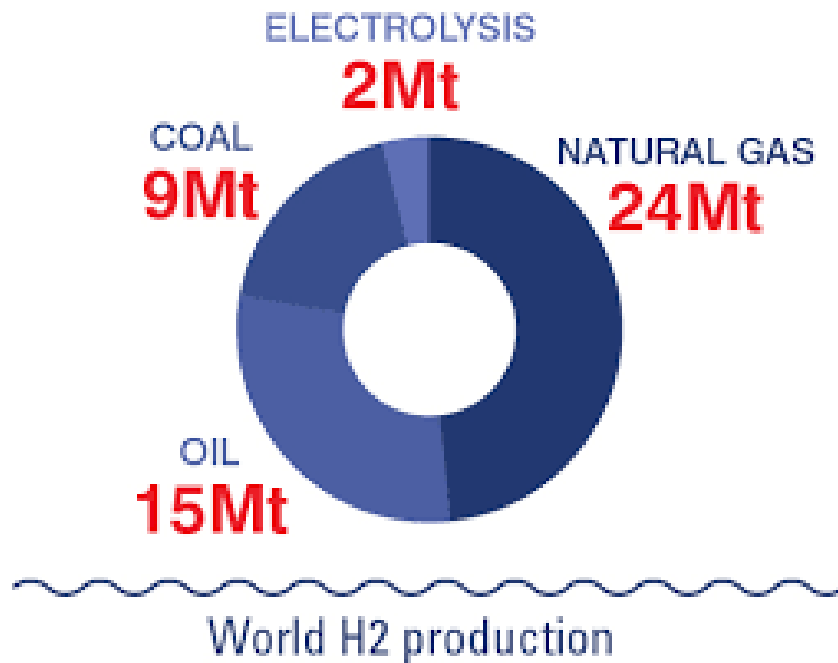
Vodík se v přírodě v čisté formě prakticky nevyskytuje a musí být extrahován z jiných sloučenin pomocí různých chemických nebo fyzikálních metod. Různorodost způsobů výroby vodíku je jednou z hlavních výhod vodíkové energie, protože zvyšuje energetickou bezpečnost a snižuje závislost na určitých typech surovin. Na druhou stranu, v souvislosti s produkcí, rafinací, dopravou, skladováním a rozšířením využívání vodíku v různých průmyslových odvětvích bude růst závislost na materiálech a surovinách pro jejich výrobu, které si využívání vodíku vyžaduje.

Na tomto místě je také potřeba vysvětlit pojmy „šedý“, „modrý“ a „zelený“ vodík

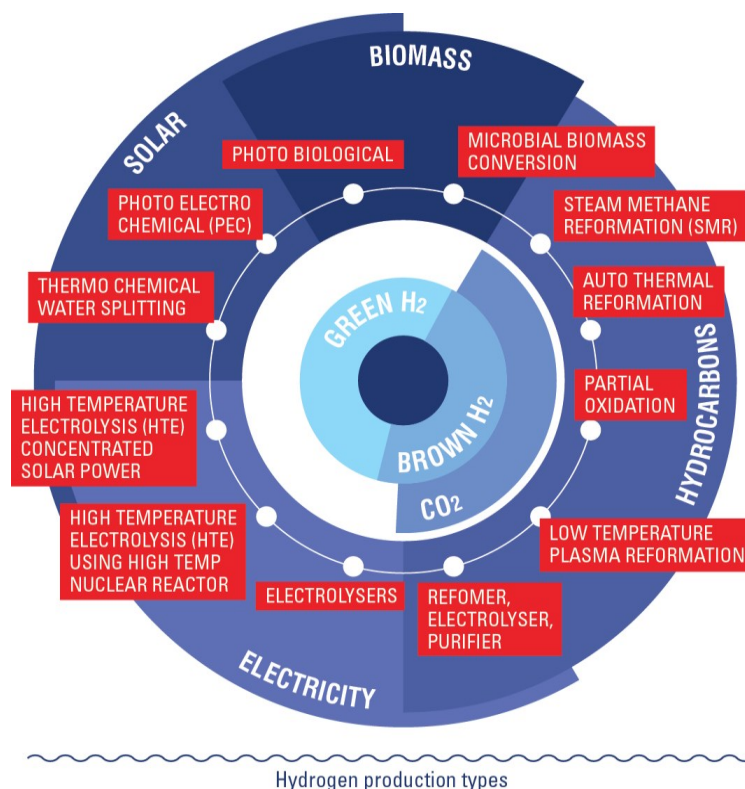
„Šedý vodík“ – vodík vyrobený z fosilních paliv či z elektrické energie vyrobené z fosilních paliv za vzniku CO₂ jako vedlejšího produktu, který uniká do atmosféry

„Modrý vodík“ – vodík vyrobený z fosilních paliv či z vody pomocí elektrické energie vyrobené z fosilních paliv za vzniku CO₂ jako vedlejšího produktu, který je ale ukládán, vázán či jiným způsobem využit bez úniku do atmosféry

„Zelený vodík“ – vodík vyrobený výhradně z vody pomocí elektrické energie vyrobené z „bezemisních“ (obnovitelné nebo jaderné energie) zdrojů. Vodík vyrobený za pomoci elektrické energie z jaderných elektráren se někdy také označuje jako „fialový“ vodík.



Obrázek 4. Současné zdroje produkce vodíku (2021)



Obrázek 5. Hodnocení enviromentálního vlivu jednotlivých metod a zdrojů

Tabulka 3 - Náklady na výrobu šedého, modrého a zeleného vodíku v USD / 1 kg (za rok 2020)

	Šedý vodík	Modrý vodík	Zelený vodík
Holandsko	1,7	-	4,3
USA	1,25 - 2	1,9	2,8 - 4,3
Japonsko	2,7	-	5,3

Vodík lze získat několika způsoby, včetně:

- Oxidační přeměna metanu za vzniku syntézního plynu (směs H_2 a CO);
- Zpracování uhlí;
- Elektrolýza vody;
- Metoda thermochemických cyklů štěpení vody a různých anorganických látek;
- Plazmově-chemické a plazmově-katalytické metody pro získávání vodíku z uhlíkového paliva, oxidu uhličitého;
- rozklad vody hydroreaktivními slitinami
- fotokatalytický rozklad vody
- Získávání mikorbiální cestou

Volba metody průmyslové výroby vodíku/syntézního plynu závisí na dostupnosti suroviny, geografických faktorech a celkové ekonomické efektivitě. Hlavní část vodíku vyráběného v průmyslu je založena na zpracování uhlovodíkových surovin.

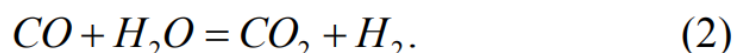
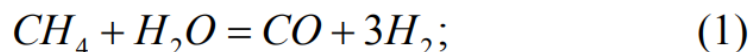
S rozvojem výroby vodíku ve velkém se změnily i způsoby jeho výroby. Proces železné páry, zplyňování pevných paliv a separace vodíku z výsledného koksárenského plynu tak ustoupily ekonomičtějším novým metodám, ale staré metody se v průmyslu stále používají v malém měřítku. Podívejme se na některé z nich.

2.1 Z fosilních paliv

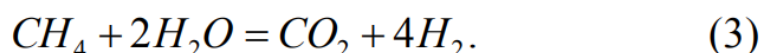
Fosilní paliva po dlouhou dobu sloužila a dodnes slouží jako nejdůležitější zdroj energie pro lidstvo. V realitě předpokládané vodíkové ekonomiky budou i nadále hrát významnou roli pro náš svět. Koneckonců, díky nim získáváme modrý vodík, který se může dlouhodobě stát hlavním typem paliva.

2.1.1 Parní reformování metanu

Parní reformování metanu je jednou z nejpobulárnějších technologií výroby vodíku v průmyslu. Proces se provádí v trubkových pecích nebo v šachtových reaktorech na niklovém katalyzátoru při tlaku 1–4 MPa. V trubkových pecích probíhá proces oddělování vodíku v metanu stěnou potrubí na katalytických površích. Proces získávání vodíku v tomto případě probíhá reakcemi.



Výsledkem je reakce.



Tento způsob výroby vodíku je jedním z nejběžnějších, známých a levných používaných pro následnou syntézu čpavku pro přírodní hnojiva a další oblasti národního hospodářství. Má mnoho modifikací, ale hlavním problémem této metody je uvolňování velkého množství skleníkových plynů do atmosféry, což má špatný vliv na klima. V důsledku toho se v

současnosti hledá proces, který by nebyl z ekonomického hlediska méně účinný, ale méně znečišťující.

2.1.2 Adiabatická konverze metanu

Tento typ výroby vodíku byl vyvinut společností PJSC Gazprom za účasti Národního výzkumného centra Kurchatov Institute od O. E. Aksyutina a dalších (1). Tato technika umožňuje získat směs metanu a vodíku s obsahem vodíku 40-48 % lehčím technologickým postupem a nevyžaduje výrobu kyslíku, proces je také méně horký a probíhá při nižších teplotách (680 °C), což má také příznivý vliv na snižování nákladů. Také v Německu byly postaveny nové plynové turbíny, které mohou pracovat jak na vodík, tak na zemní plyn. Při použití směsi metanu a vodíku lze očekávat zvýšení výkonu o 70–80 %, snížení spotřeby paliva o 35–40 %, při prudkém poklesu emisí NO_x (4–8krát) a emisí CO (až až 10krát) a emise CO₂ se sníží o 30 %. Také v souvislosti s touto technologií je nutné zmínit způsob extrakce vodíku ze směsi. Protože adiabatickou přeměnou metanu stále nezískáme čistý vodík. V Austrálii však proběhly studie, jejichž účelem bylo otestovat možnost separace vodíku od metanu a dalších nečistot. Tato technologie nevyžaduje vysoké kapitálové náklady a zároveň prokázala důstojný výsledek při získávání relativně čistého vodíku (>99% čistota s >85% návratností). Dále považuji za nutné poznamenat, že tyto studie byly provedeny při obsahu vodíku 5–30 % při tlaku v potrubí 30 barů, z čehož vyplývá, že k propojení těchto dvou technologií je potřeba další vědecký výzkum. Také tento tandem umožnil zvýšit produkci vodíku v Evropě a využít stávající potrubí pro distribuci bez velkých změn v infrastruktuře. O realizaci takového projektu mohou nepřímo svědčit zájmy společnosti EoN. EoN lobuje za zvýšení normy obsahu vodíku v plynovodech až o 20 % (Podle norem platných v Německu lze při přepravě zemního plynu přidat 10 % vodíku bez poškození infrastruktury.). Spolu s tím společnost zkoumá možnosti využití stávající infrastruktury plynovodů pro čerpání čistého vodíku. V listopadu 2020 zahájila dceřiná společnost EoN společnosti EoN unikátní projekt v Holzwickenu, kde probíhá modernizace stávajícího plynovodu pro přepravu čistého vodíku.

3.1.3 Zplyňování uhlí

Uhlí je již velmi dávno lidstvu známo jako zdroj energie a tepla, ale nové tendence v energetice nám dávají možnost, nebo nás dokonce nutí, se na tento tradiční zdroj podívat z jiného úhlu. Uhlí, zejména uhlí hnědé, v sobě má spoustu organických láte (například humín či humínové kyseliny), s poměrně vysokým obsahem vodíku ve složitých molekulách navázaných na uhlík. Tepelným zpracováním bez přístupu vzduchu pak lze tyto složité molekuly rozštěpit. Nejjednodušší způsob, jak tedy produkovat vodík, metan a další plyny z uhlí, je pyrolýza (13). Jedná se o proces rozkladu vodíkem bohatých uhlíkatých sloučenin zahříváním v prostředí bez přístupu kyslíku. V tomto případě dochází k přerozdělení vodíku mezi získanými plynovými a kapalnými produkty a pevným pyrolyzním zbytkem uhlí. Tento pevný zbytek, můžeme v závislosti na jeho složení a vlastnostech označovat jako koks či polokoks. V závislosti na teplotě je tato metoda rozdělena do 3 typu. Nízkoteplotní pyrolýzu - označovanou někdy také jako Vakuuming (která pobíhá za teplot 480-600 °C), Koksování při středních teplotách (tedy transformací, která probíhá za teplot 600–900 °C) a vysokoteplotní pyrolýzu (která probíhá při teplotách nad 900 °C). V důsledku tohoto procesu se uhlí mění v polokoks nebo koks, vodu, olej, dehet a nejdůležitější plyny (H₂, CO, CO₂, H₂S, CH₄). Vodík může být spolu s dalšími plyny z prostoru pyrolyzní retorty odsáván, jednotlivé plyny separovány a vodík odeslán přímo k dalšímu použití. Metan může být dále zpracováván výše popsanou technologií na vodík.

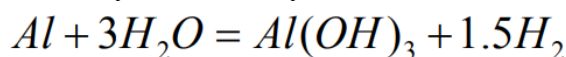
Další příležitostí rozložení přírodního uhlí je destruktivní hydrogenace. Tato technologie zahrnuje rozklad uhlí pod vysokým tlakem (200-700 atm.) za přítomnosti hydrogenáčích katalyzátorů. Nicméně se vzhledem k vysoké ceně katalyzátorů a jejich náchylnosti k otravě tzv. katalytickými jedy, příliš nevyužívá.

2.2 Rozklad vody hydoreaktivními slitinami

Vodík lze získat rozkladem vody aktivními slitinami. Je známo, že při interakci s vodou a roztoky dochází k oxidaci mnoha chemických sloučenin (například LiH, NaH, MgH₂, NaAlH₄) a kovů za vzniku vodíku. Takové aktivní kovy jsou vhodné pro redukci: Al, Mg, Na, K atd.

2.2.1 S hliníkem

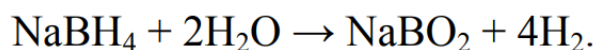
Kovový hliník je jedním z nejvhodnějších kovů pro výrobu vodíku díky své vysoké účinnosti, dostupnosti a ekologické bezpečnosti reakčních produktů při použití. Za normálních podmínek jsou hliníkové prášky vždy pokryty tenkým souvislým oxidovým filmem, který je chrání před působením kyslíku. Pokud se tento film odstraní, hliník začne interagovat s vodou a za uvolňování vodíku se získá hydroxid hlinitý:



Oxidací 27 g hliníku ve vodě vznikne 33,5 litrů vodíku, pro srovnání oxidací 24 g hořčíku vznikne 22,4 litrů vodíku, tzn. 1,5krát méně. Rychlost této reakce při pokojové teplotě je nízká, protože rozpuštěný kyslík je vždy přítomen ve vodě, což částečně snižuje redukční schopnost kovového hliníku. Zvýšení teploty, stejně jako přítomnost roztoků zásad, kyselin nebo solí ve vodě, zvyšují rychlost reakce. Kromě toho, protože reakce je exotermická, teplo generované během reakce vykazuje katalytický účinek, který podporuje reakci. Metoda výroby vodíku rozkladem vody s aktivovaným hliníkem se však v ICTT UB RAS zlepšila. Takže S.P. Yatsenko a další navrhují vzít jako zdroj hliníku aktivovaný hliník z výrobního odpadu a odmítnutých (pro nečistoty) hliníkových slitin. Říká se, že tato technologie není více než dvakrát dražší než syntéza z přírodních paliv a blíží se zavedené technologii elektrolýzy. Zlepšení rozpuštěním polykrystalického hliníku ve slitině galia a následným kontaktem s vodou vede k tomu, že se hliník ze zrn rozpouští ve slitině galia a interaguje s vodou za vzniku vodíku a hydroxidu hlinitého, v důsledku čehož se zrna stávají oddělené kapalně mezivrstvy vzorek prudce zvětší svůj povrch a časem se rozpadne. Uvádí se, že množství vodíku získaného za normálních podmínek (101,3 kPa, 18°C) z 1 kg Al je 1,145 m³. K provedení reakce na 1 kg Al je potřeba 2 dm³ vody a získá se 2,89 kg hydroxidu hlinitého s uvolněním 3650,7 kcal tepla.

2.2.2 Borohydrid sodný

Hydrolyza NaBH₄ se redukuje na konverzi borohydridu na boritan se současným uvolňováním vodíku podle reakce:



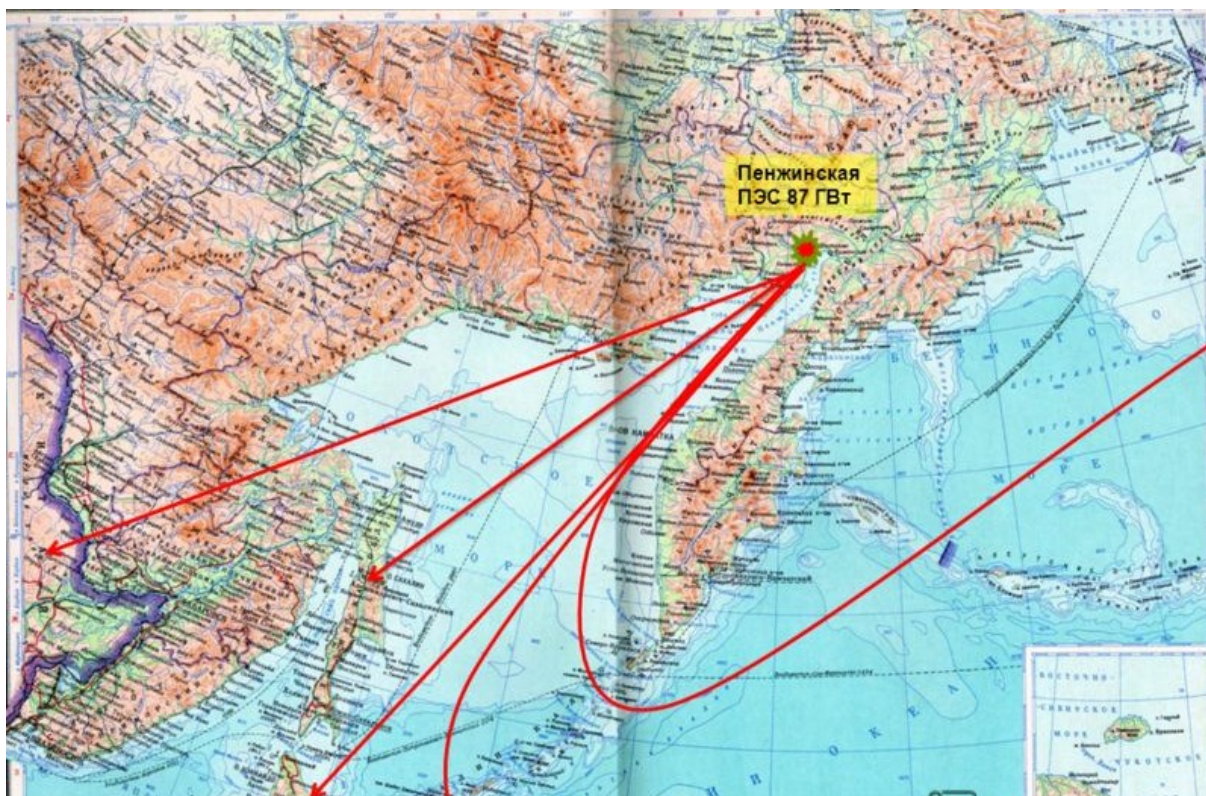
Takže se uvádí (17), že NaBH_4 má určitou nestabilitu v procesu spolu se zvýšením pH roztoku v důsledku tvorby boritanu sodného a je příčinou ztráty redukční schopnosti. z důvodu složitosti procesu a jeho postupného zániku se v průmyslu nepoužívá.

2.3 Elektrolýza

Elektrolýzu vody poprvé provedl v roce 1800 anglický vědec William Nicholson a o měsíc později německý vědec Johann Ritter tyto experimenty zopakoval a Ritter byl první, kdo byl schopen odděleně shromažďovat uvolněný vodík a kyslík. Ale jen o sto let později se elektrolýza stává jednou z prvních průmyslových metod výroby vodíku.

Výroba vodíku elektrolýzou vody je dnes extrémně nákladný proces, z hlediska nákladů na elektřinu se téměř rovná množství energie získané spalováním vodíku v motoru, díky čemuž je tento způsob životaschopný pouze v případech, kdy je energie velmi levná.

Jedním z příkladů výroby vodíku v budoucnu může být přílivová elektrárna (PES) v Penžinském zálivu na Kamčatce. Institut "Hydroprojekt"(4) vybral nejvhodnější místa pro výstavbu PES. První uzávěr je plánován na vstupu do Penžinské zátoky mezi mysy Povоротnyj (poloostrov Elistratov) a Dalnij (Kamčatka) - severní část a tzv. jižní uzávěr; ve střední části Penžinského zálivu mezi mysy Sredny a Mamechinsky (nebo Vodopadny). Zde je možné dnes postavit PES s velmi vysokým výkonem 87 TW. Pro srovnání: Čína v postavila největší světovou vodní elektrárnu (vodní elektrárnu) „Tři soutěsky“ o výkonu 17,7 TW. Hlavní překážkou výstavby PES Penžinská v blízké budoucnosti je její umístění v oblasti, kde nebude v dohledné době potřebná vyrobená energie, a také nedostatek vhodné infrastruktury pro přepravu energie (vedení vysokého napětí) pro přenos energie. do hlavních spotřebních oblastí poloostrova. Tyto problémy lze vyřešit vytvořením komplexu PES a závodu na výrobu vodíku elektrolýzou. Tento projekt v budoucnu zvyšující významně produkci vodíku se může stát zároveň základním podnikem tvořícím ekonomiku celého okresu. Zde lze vytvořit velmi výkonný klastr na výrobu čistého vodíku v celosvětovém měřítku, který zvýší dostupnost a sníží cenu tohoto typu nosiče energie a urychlí přechod Ruska a asijsko-pacifického regionu k čistšímu a zdroji energie a pomocí technologie zkapalňování můžete distribuovat levný vodík po celém světě.

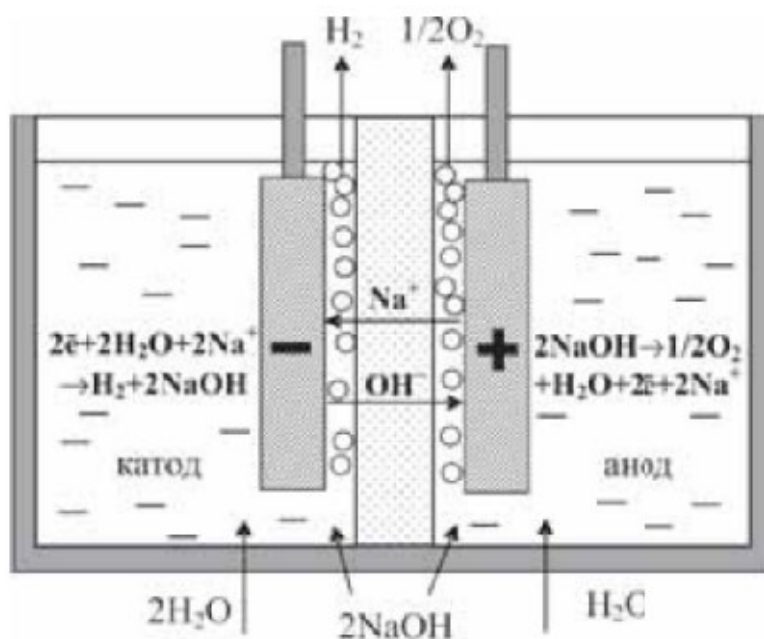


Obrázek 6. Předpokládaná distribuce vodíku.

Dalším příkladem možnosti využití této technologie může být Německo se svou větrnou energií. Při silném a dlouhotrvajícím větru totiž museli výrobci dávat elektřinu zdarma, aby sítě takové zatížení vydržely. Zde by se vodík mohl stát zásobníkem energie pro ukládání energie například v hydridech kovů a její následné využití. To potvrzuje snaha společnosti EoN(14). V polovině roku 2020 vytvořily EoN a průmyslový konglomerát Thyssenkrupp výzkumnou skupinu pro výrobu čistého vodíku pomocí zelené generace. Počítá se s tím, že virtuální elektrárna EoN bude řídit elektrolyzéry, které se automaticky zapnou přesně v momentech, kdy je v elektrizační soustavě přebytek vyrobené elektřiny, aby se přebytek odstranil a vyrovnaly se škody z případných přetížení.

2.3.1 Vodně-alkalické elektrolyzéry

Mezi různými typy elektrolyzérů se nejvíce používají vodně-alkalické elektrolyzéry. Zásadním momentem ve vývoji této technologie bylo vytvoření zařízení na obohacování těžké vody. První továrny pro tento účel byly postaveny v Norsku. Vodní roztoky KOH nebo NaOH se používají jako elektrolyt ve vodně-alkalickém elektrolyzérovi. Koncentrace elektrolytu v roztoku je obvykle do 40 % hmotn., aby byla zajištěna maximální elektrická vodivost při provozních teplotách do 90 °C. Měrná elektrická vodivost roztoku KOH je $54,3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ při 25°C. Jako elektrody se používají ocelové mřížky, někdy pokryté vrstvou porézního niklu získaného vyluhováním zinku ze slitiny Ni-Zn (Raneův nikl).

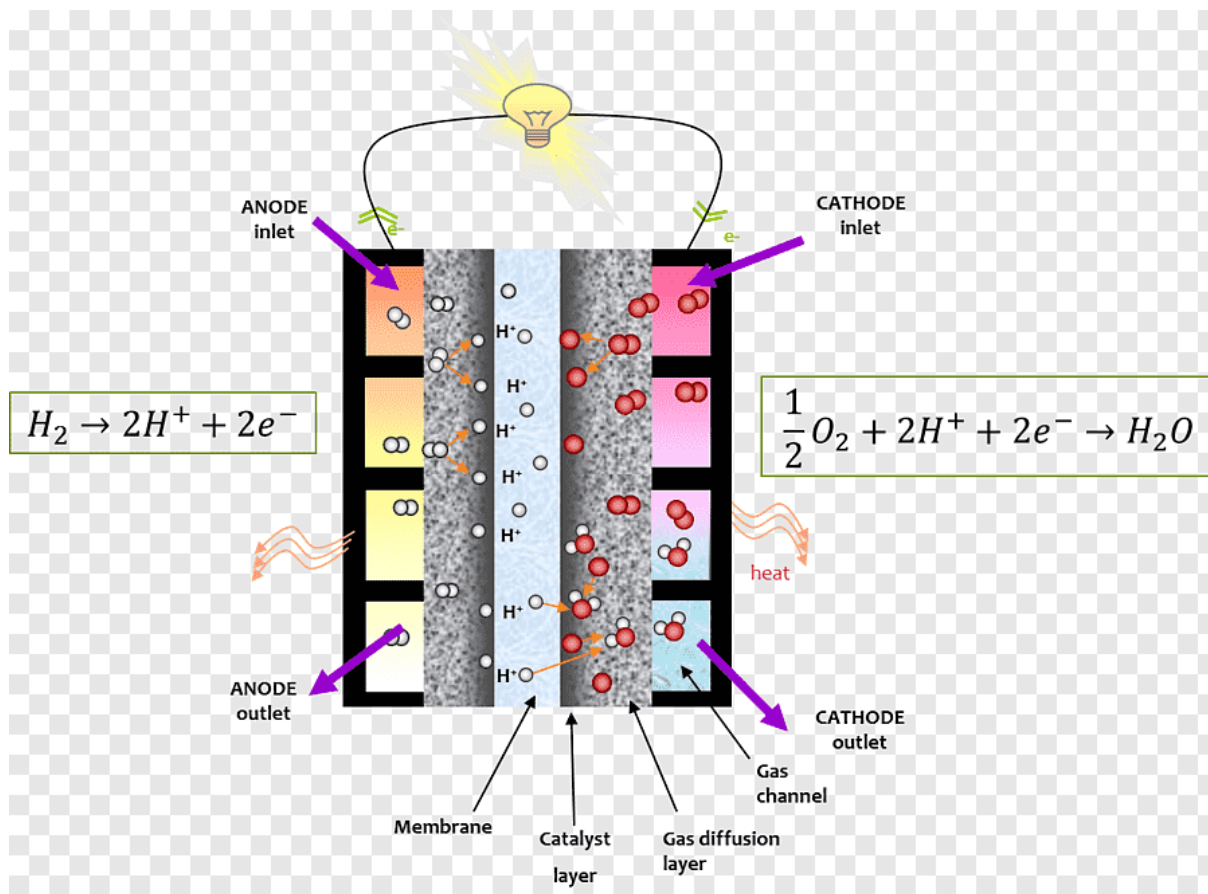


Obrázek 7. Schematické znázornění vodně-alkalického článku elektrolyzérů

Porézní membrána oddělující katodový a anodový prostor je obvykle vyrobena z azbestu. Je třeba poznamenat, že přítomnost porézní membrány vytváří určité problémy s bezpečným provozem elektrolyzérů, zejména při zvýšených tlacích, v důsledku možného promíchávání výsledných plynů a také snižuje jejich čistotu. Výhodou tohoto typu elektrolyzérů je relativně nízká cena materiálu elektrod a diafragm a také osvědčená technologie jejich výroby a provozu. Kvalita vodíku (a kyslíku) bez dodatečného čištění je však poměrně nízká - výsledný vodík obsahuje nečistoty kyslíku, vodní páru s alkáliemi atd. Problém bezpečnosti při práci pod tlakem byl již zmíněn výše. Vyvinuté kompozitní porézní diafragmy na bázi polymerních materiálů tyto problémy neodstraňují.

2.3.2 Elektrolyzéry PEM

Vývoj PEM (proton exchange membrane) elektrolyzérů je historicky spojen s vývojem perfluorovaných iontoměničových membrán Nafion od společnosti DuPont. První PEM elektrolyzéry byly vytvořeny v roce 1966 společností General Electric. Takové elektrolyzéry byly vyvinuty pro speciální účely (kosmické lodě, ponorky atd.), jakož i pro potřeby civilního průmyslu. V oblasti TEM elektrolyzérů bylo provedeno mnoho výzkumných prací, ale vysoká cena omezila jejich hromadnou výrobu. Vysoká cena membrány (asi 200 USD za 1 m³/h vodíku v $i=1\text{A}/\text{cm}^2$), elektrokatalyzátor s ušlechtilým kovem (Pt, Ir, Ru), vysoké požadavky na vodu a konstrukční materiály (hlavně Ti) vedou k poměrně vysoké nákladů na tento typ elektrolyzérů. Na druhé straně náklady na vodík vyrobený elektrolyzou obvykle tvoří asi 70 % nákladů na elektřinu. Proto snížení spotřeby energie PEM článků kompenzuje relativně vysoké kapitálové náklady. Odhad provedený za stejnou životnost (asi 5 let) ukazuje, že náklady na vodík vyrobený elektrolyzou PEM jsou dokonce nižší než náklady na vodík vyrobený alkalickou elektrolyzou, zejména při zohlednění nákladů na budovy, pomocná zařízení, vodík čištění, a zpracování alkalického roztoku.



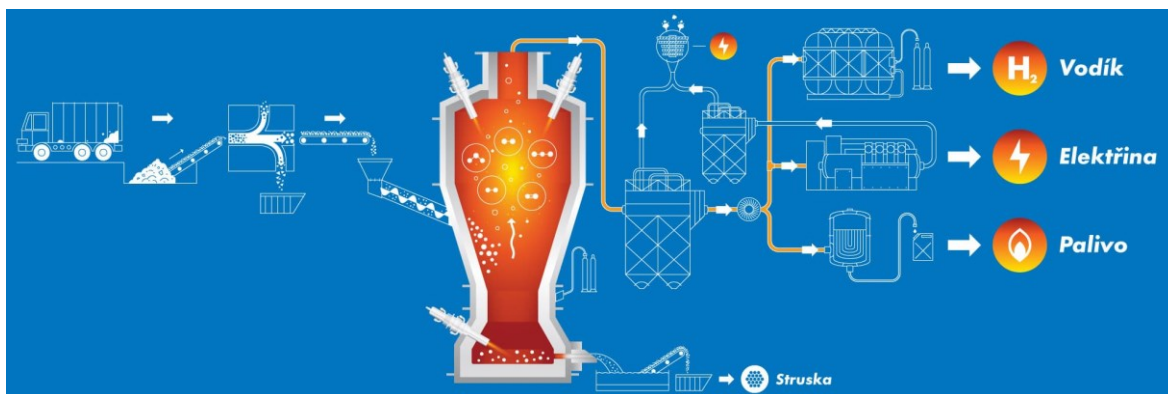
Obrázek 8. Schématické znázornění PEM elektrolyzérů

3.4 Ostatní metody

Ostatní metody nelze přesně rozdělit do konkrétní kategorie, ale právě ty by se v budoucnu mohly stát "tahuny" vodíkové energetiky.

3.4.1 Plazmochemické způsoby získávání vodíku

Plazmochemické získávání vodíku může využívat pro získávání syntézního plynu, respektive vodíku separovaného ze syntézního plynu nejrůznější zdroje, a to včetně organických odpadních surovin s vysokou vlhkostí, jako jsou komunální odpady nebo jejich různé frakce s různou energetickou hodnotou. Tyto technologie využívá různé typy plazmových výbojů pro ohřev reaktorů, ve kterých dochází k vysokoteplotnímu rozkladu organické hmoty za různých podmínek, které lze většinou dobře řídit (teplota, oxidační či redukční atmosféra atp.). Tyto metody jsou zajímavé tím, že lze získávat vodík, syntézní plyn či další produkty (např. pomocí fischer – tropšovy katalýzy), nebo také elektrickou energii a to ze zdrojů, které jinými metodami nelze efektivně zpracovat. I zde je ale potřeba na vstupu elektrická energie, která by měla být vyprodukovaná v ideálním případě z bezemisních zdrojů. Tyto metody se zatím ověřují a to i v ČR. Se zdražením zemního plynu a s tlakem na snižování emisí CO₂, spolu s tím, že umožňují likvidovat i některé odpady, mohou stát v dohledné době konkurenceschopnými.



Obrázek 9. Plazmochemická technologie na výrobu syntézního plynu či vodíku z rganických odpadních materiálů, testovaných společností Millenium Technologies v Dubé u České lípy.

3.5. Fotochemické metody výroby vodíku

Fotochemické metody umožňují přímou výrobu vodíku z vody pomocí slunečního světla. Při těchto metodách je nezbytné udržet kontakt vody s katalyzátorem (obvykle na bázi TiO_2) na co největší ploše a zároveň zamezit přístupu vzduchu do systému. Dále je pak nezbytné separovat vzniklý vodík o kyslíku, který se při tomto procesu z vody rovněž uvolňuje (5).

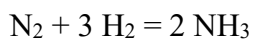
3.6. Mikrobiální metody výroby vodíku

Mikrobiální metody výroby vodíku umožňují získávat vodík pomocí různých bakteriálních kultur, například rodu *Clostridium* (19) nebo pomocí ftoheterothopních bakterií např. rodu *Rhodospirillum rubrum* či *Rubrivivax gelatinosus* či *Carboxydotherrmus hydrogenofmans* (7). Výhoda mikrobiálních procesů spočívá v tom, že mají velmi nízkou energetickou potřebu, tedy jejich vliv na životní prostředí je minimální. Nevýhodou je naopak relativně pomalý průběh reakcí a tedy potřeba reaktorů velkých objemů. Dále pak citlivost bakteriálních kultur na toxické kovy či sloučeniny a sníženou teplotu prostředí.

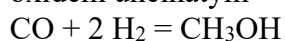
4. Aplikace

4.1. Použití vodíku v chemickém průmyslu

Zdaleka nejširší využití vodík doposud nachází v chemickém průmyslu a to pro přímou výrobu amoniaku vysokotlakou katalytickou (Ni - katalyzátory) reakcí se vzdušným dusíkem Haber - Boschovou metodou, vyvinutou již na počátku 20. století.



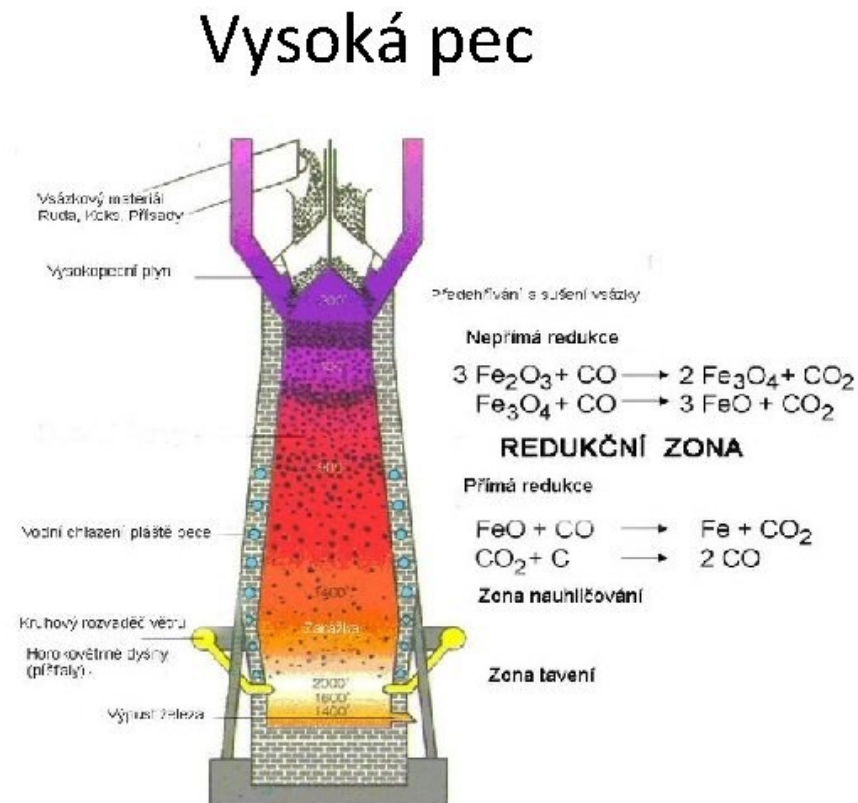
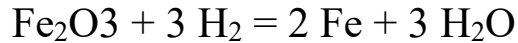
Výroba čpavku je těsně následována spotřebou při rafinaci, zejména těžkých ropných produktů pomocí katalytické hydrogenace. Další významnou technologií, s vysokou spotřebou vodíku je vysokotlaká katalytická (oxidy Cu a Zn na Al_2O_3 nosiči) reakce vodíku s oxidem uhelnatým



Další významnou aplikací je katalytická (Ni , Zn) hydrogenační ztužování rostlinných tuků nebo výroba některých speciálních chemikálií jako je kyselina mravenčí a některé další speciální chemikálie.

4.2. Použití vodíku v metalurgii.

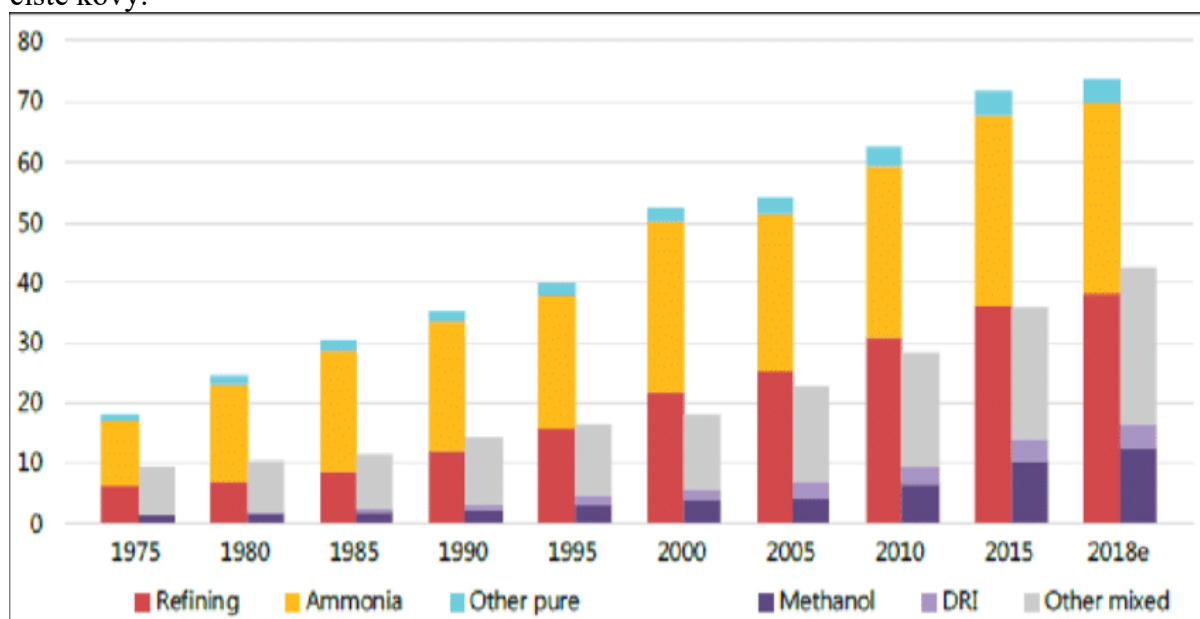
Vzhledem k tomu, že je vodík vynikajícím redukčním činidlem, nachází a zejména v budoucnosti může nalézt velmi široké využití v metalurgii. Velmi široké jsou možnosti využití vodíku v černé metalurgii pro přímou redukci železných rud nebo pro zintenzivnění vysokopečního procesu a snížení spotřeby koksu ve vysokých pecích stávající konstrukce.



Obrázek 10. Schéma vysoké pece a chemických reakcí v ní probíhajících

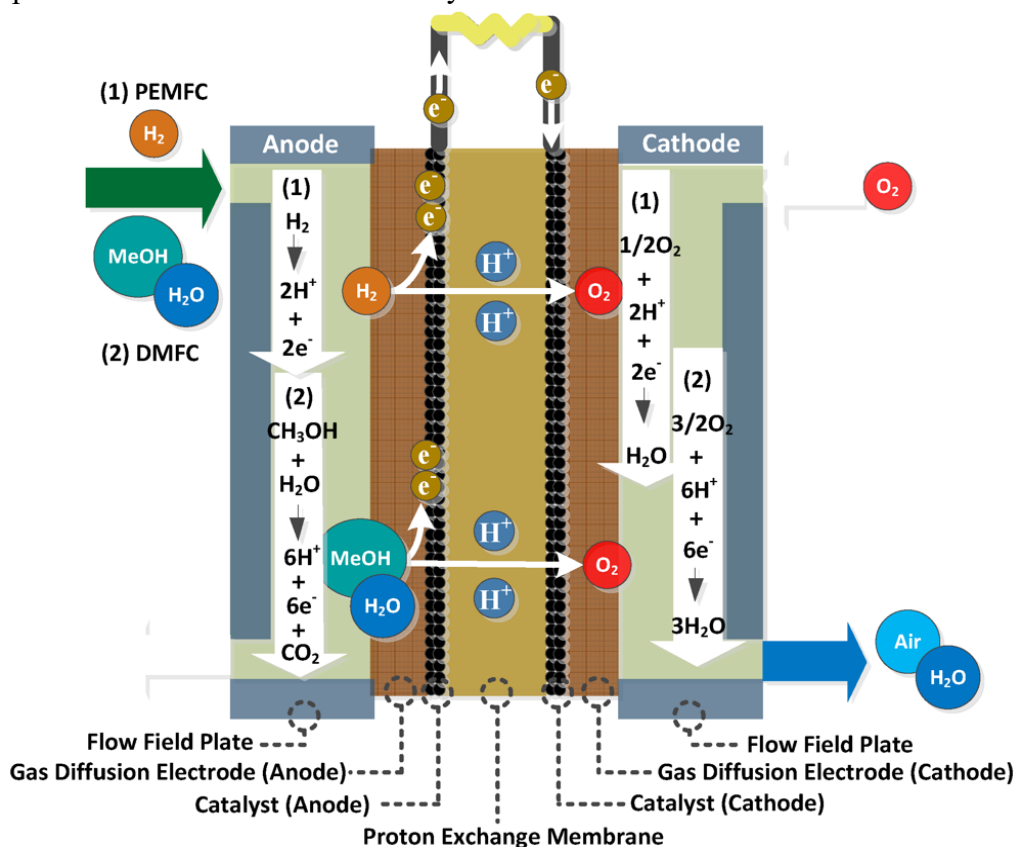
Přizpůsobit technologie produkce surového Fe ve vysoké peci pouze za použití vodíku (bez koksu či vhodného uhlí) je prakticky nemožné. Technologie přímé redukce železa z jeho oxidů čistě pomocí vodíku se od stávajících technologií naprosto liší. Jedná se o redukci práškového oxidu železitého nebo redukci malých pelet (větš. do 5 mm) v proudu vodíku zahřátého na více než 1000 °C nebo ve fluidní vrstvě. Kromě různých technologických problémů, spojených se samotným procesem redukce, má takto vyrobené surové Fe odlišné vlastnosti od surového Fe vyrobeného ve vysokých pecích. Což si vyžaduje změny v technologiích následného zpracování (zušlechťování na ocel, válcování atd.). Fe vytvořené redukcí vodíkem je práškové (nelze s ním tedy pracovat jako s běžnými houskami či ingoty), je velmi křehké, díky okluzi vodíku do jeho struktury atd. Kromě technologických odlišností je navíc třeba vzít v úvahu skutečnost, že při určitých koncentracích s kyslíkem (kyslík je nezbytný i v metalurgických procesech) je výbušný a může vést k detonaci v pecích. Navzdory tomu však existují návrhy, že do konce tohoto století lze spotřebu vodíku v metalurgii srovnat se syntézou čpavku a dokonce ji překonat.

Vysoká teplota spalování a v kombinaci s elektrickým obloukem až 4000 °C zajišťuje tavení i těch nejžáruvzdornějších kovů. Ke svařování a řezání kovů se proto používají kyslíkovo-vodíkové hořáky. V metalurgii neželezných kovů se z oxidů redukcí vodíku získávají vysoce čisté kovy.



Obrázek 11. Globální Produkce Vodíku

Jedna z cenných vlastností vodíku je spojena s možností přímé přeměny energie chemické reakce na elektřinu při jejím spojení s kyslíkem ve vysoce účinném elektrochemickém generátoru (EKG). Palivové články jsou galvanické jednotky, ve kterých vzniká elektřina díky redoxní přeměně činidel neustále dodávaných do elektrod.



Obrázek 12. Schématické znázornění palivového článku využívajícího k výrobě elektřiny vodík

Palivové články lze klasifikovat podle použitého zdroje paliva, podle práce Yun-Sheng Ye a dalších z katedry chemického inženýrství, National Taiwan University of Science and Technology (10), provozních podmínek a struktury palivových článků, některé příklady jsou: palivové články s pevným oxidem (SOFC), které mají vodivý elektrolyt keramického iontu/pevného oxidu; palivové články s roztaveným uhlíčanem (MCFC) s elektrolytem s roztaveným uhlíčanem; alkalické palivové články (AFC) s alkalickým roztokem elektrolytu (např. hydroxid draselný KOH); palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) s kyselým roztokem elektrolytu; palivové články s pevnou protonovou výměnnou membránou (PEMFK); a přímé metanolové palivové články (DMFC). Nejdůležitější částí takového bloku je membrána, na kterou jsou kladeny speciální požadavky na klíčové parametry: vysoká protonová vodivost, nízká elektrická vodivost, nepropustnost pro palivo, dobrá mechanická pevnost a také vysoká oxidační a hydrolytická stabilita v skutečné prostředí palivových článků. Při řešení všech těchto problémů ve vysoké účinnosti věřím, že tato technologie bude perspektivní a vysoce účinná. Až donedávna to byla nízká energetická návratnost vodíku, která odrazovala použití tohoto typu paliva k použití, a existují vysoké vyhlídky na přímou přeměnu vodíku na elektřinu. Některé automobilky, jako např. BMW preferují přímé spalování vodíku v modifikovaných benzínových spalovacích motorech. Jiné, zejména japonské automobilky, preferují kombinaci pohonu elektromotorem, napájeným palivovým článkem. Jedním z konkrétních příkladů mohou být modely Honda Clarity nebo Toyota Mirai.



Obrázek 13. Toyota Mirai - elektromobil napájený palivovým článkem na vodík

4.4 Vodík jako palivo spalovacích motorů.

Zatím co vodík je široce využíván jako raketové palivo již od druhé světové války a bylo používán jak v USA (vynášení raketoplánů na oběžnou dráhu), tak v Sovětském svazu a později i Rusku pro pohon velmi výkonných raket „Eněrgia“. Jako palivo pro pohon pístových spalovacích motorů automobilů se ale používá zatím minimálně. Spalování vodíku v pístových motorech s sebou přináší určité komplikace. Tou první je malá objemová výhřevnost, způsobená nízkou hustotou vodíku. Další nevýhodou jsou produkty, vznikající při

spalování za vysoké teploty, jako jsou oxidy dusíku, které lze ale katalyticky rozkládat. V neposlední řadě jsou to pak jiné konstrukční materiály, které jsou schopné dlouhodobě pracovat při vyšších teplotách spalování (např. vložky do pístů ze speciální keramiky či metalokeramiky), materiály odolné vůči vodíkové korozi nebo také jiné typy maziv, nepodléhající hydrogenaci atp.

Přesto je zájem o vodík jako motorové stále vyšší a vyšší a je způsoben následujícími okolnostmi:

- Při spalování vodíku v motoru vzniká téměř pouze voda a v tomto ohledu je motor na vodíkové palivo neekologičtější;
- Vysokoenergetické vlastnosti vodíku — čistá výhřevnost vodíku je 120 MJ/kg, což je více než 4x více než u benzínu (asi 25 MJ/kg), tj. 1 kg vodíku odpovídá téměř 4,5 kg benzín;
- Prakticky neomezená základna zdrojů za předpokladu, že se vodík získává z vody.

Využití vodíku jako motorového paliva pro automobily lze provést několika způsoby:

- Použití samotného vodíku;
- Aplikace vodíku spolu s tradičními ropnými palivy;

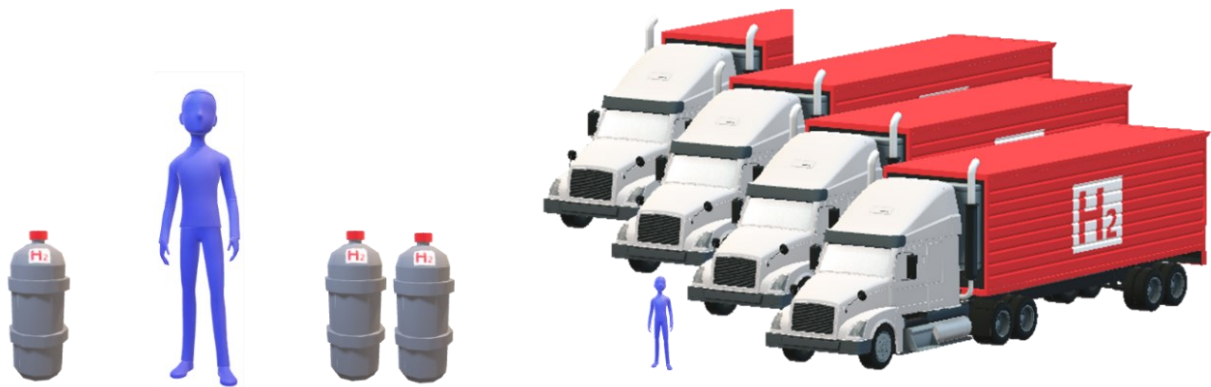
V současnosti se světová kapacita výroby vodíku odhaduje na více než 70 milionů tun/rok, přičemž více než 90 % vodíku se vyrábí v reformovacích procesech a dalších procesech rafinace ropy a petrochemických procesů. Vodík vzniká také při přeměně zemního plynu na syntézní plyn. Zároveň je třeba vzít v úvahu způsob získávání elektřiny nezbytné pro elektrolýzu vody. Pokud je elektřina vyráběna v elektrárnách na zemní plyn (minimální toxicita spalin) nebo uhlí (maximální toxicita spalin), pak šetrnost k životnímu prostředí používání vodíku jako paliva ztrácí v mnoha ohledech své výhody. Podíl elektráren využívajících vodní energii, jaderné elektrárny, solární baterie ve většině zemí světa není příliš velký. Navíc dostupnost vodíku pro pohon dopravních prostředků je ve většině zemí velmi nízká. Takovým příkladem je i ČR, kde je jediná vodíková čerpací stanice pro automobily v Lovosicích, v areálu společnosti Lovochemie.

4.5 Další a alternativní aplikace

Mikrobiologický průmysl (syntéza krmných bílkovin na bázi bakteriálních kmenů asimilujících vodík) se může stát důležitým spotřebitelem vodíku. Tato technologie je perspektivní, byla testována v SSSR a Rusku. Průmyslového a komerčního využití se však nedočkala. Takže v práci kandidáta lékařských věd Belik Svetlany Nikolaevny (12) a dalších je poznamenáno, že bakterie oxidující vodík jsou vysoce intenzivní při produkci proteinů. Jeho obsah může v buňkách dosáhnout 80 %. Také tyto bakterie jsou schopny autotrofního růstu, který určuje nezávislost produkce biomasy na zdrojích organických surovin, jsou schopny růstu díky oxidaci vodíku. Takže na syntézu 1 kg suché biomasy se spotřebuje 40-45 kWh elektřiny. Tato technologie může poskytnout zdroj bílkovin stále rostoucí světové populaci, ale na cestě je několik problémů. Nejkritičtějším problémem je biologická bezpečnost produktů a zatím také vysoká cena, takovým způsobem vyprodukovaných bílkovin.

Vodík se také používá jako chladivo v chladicích systémech výkonných elektrických generátorů, při výrobě umělých nebo jako redukční činidlo při zušlechťování přírodních drahokamů a při výrobě optického křemene, vzácných kovů, tvrdých slitin, v práškové metalurgii a v mnoha dalších průmyslových aplikacích.

Vzhledem k „nízké hustotě“ vodíku se používá k plnění pláště letadel, což je činí lehčími než vzduch. Nejprve to byly balony, později balony a vzducholodě, dnes (spolu s heliem) meteorologické sondy.



5 kg H₂
70 MPa (700 bar)
0,81 m³

5 kg H₂
35 MPa (350 bar)
1,62 m³

5 kg H₂
Normální tlak (1 bar)
~560 m³

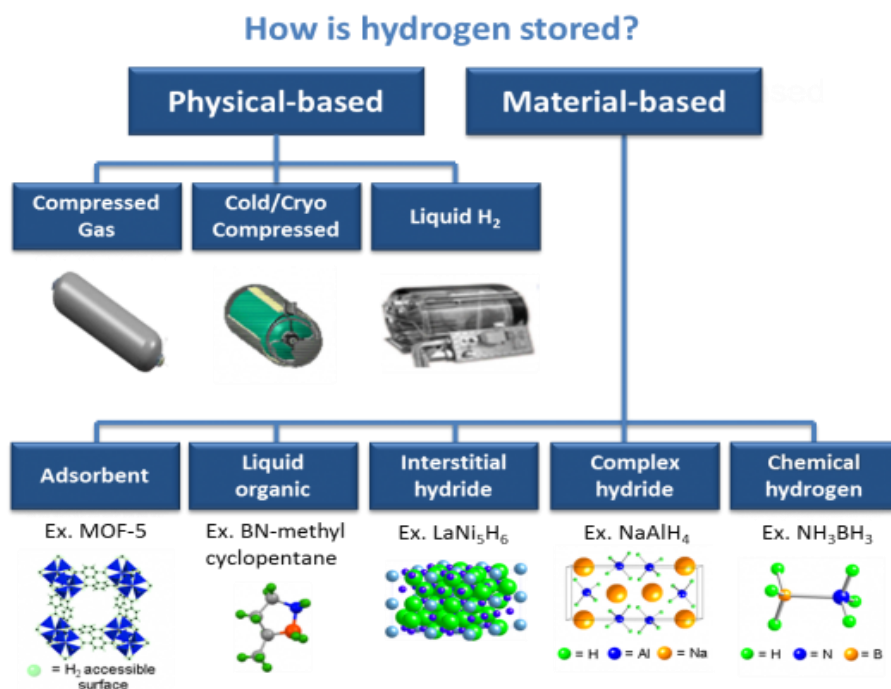
Obrázek 14. Hustota vodíku při různém tlaku

5. Skladování, problémy.

Vodík je pro své fyzikální a chemické vlastnosti velmi náročný chemický prvek z hlediska skladování. Jedním z největších problémů při skladování plynného vodíku je jeho propustnost. Což zase v průmyslovém skladování může vést k velkým ztrátám zdroje.

Existuje několik hlavních metod, na kterých se vývoj provádí

1. Skladování plynného vodíku pod tlakem
2. Skladování kapalného vodíku
3. Skladování vodíku v hydridech
4. Skladování vodíku v nosičích na bázi nanomateriálů
5. Kapalné nosiče
6. Látky akumulující energii
7. Vodík v mikrokuličkách a adsorbentech
8. Kapilární struktury



Obrázek 15. Možné varianty skladování

Z těchto technologií však lze odlišit 4 hlavní skupiny, které uvádí V.N. Fateev a další z Národního výzkumného centra "Kurchatov Institute"(11).

5.1 Systémy skladování kapalného vodíku.

Mají vysokou cenu, složitost dobíjecích cyklů, vysokou úroveň úniku, zejména při dlouhodobém skladování.

5.2 Skladování vodíku v různých nosičích (hydridy kovů, alanáty, borohydridy, amdy).

Příliš nízká rychlost nabíjení, neustálé používání vede ke zničení nosiče a snížení jeho kapacity, nicméně hydridy kovů jsou velmi perspektivní pro dlouhodobé skladování s relativně vysokou mírou bezpečnosti jak pro životní prostředí, tak pro člověka.

5.3: Skladovací systémy v mikrokuličkách a/nebo absorbentech.

Charakteristická je nízká rychlost nabíjení, metoda i při pokusu o využití uhlíkových a jiných nanostruktur je stále předmětem studia.

5.4 Vodík uložený v multikapilárních strukturách.

V tenkých, skelných kapilárních strukturách se pevnost může teoreticky přiblížit několikanásobku pevnosti oceli. Sklo nereaguje s vodíkem, protože objem je rozdělen na mnoho malých částic, což snižuje uvolňování plynu v případě nouzového zničení nosné konstrukce, což zvyšuje bezpečnost. Při ochlazení se zvyšuje hustota skla a vodíku, což může zvýšit účinnost konstrukce. Použití této technologie je však účinné pouze při vysokém a ultra vysokém tlaku, což vede k vysoké spotřebě energie a vysokým nákladům

6. Materiály nezbytné k realizaci vodíkových technologií (a možnosti jejich zajištění)

Vzhledem k unikátním chemickým a fyzikálním vlastnostem vodíku vyžaduje pro různé technologie jeho získávání a využívání často specifické a nákladné materiály. Rozšíření použití vodíku si tedy vyžádá i zajištění zdrojů nerostných surovin, pro výrobu těchto materiálů. Vzhledem k problematické dostupnosti některých z těchto surovin jsou tyto zařazeny mezi takzvané kritické suroviny, jejichž dodávky do EU mohou být rizikové. Bude proto nezbytné dodávky těchto surovin nebo materiálů z nich vyrobených dlouhodobě zajistit, nebo je nahradit jinými, dostupnějšími materiály.

6.1. Materiály pro elektrolytickou výrobu, separaci a rafinaci vodíku

Vodo – alkalické elektrolyzéry. Jako elektrody se používají ocelové mřížky, někdy pokryté vrstvou porézního niklu získaného vyluhováním zinku ze slitiny Ni-Zn (Raneův nikl).

PEM elektrolyzéry. Vysoká cena membrány (asi 200 USD za 1 m³/h vodíku v $i=1A/cm^2$), elektrokatalyzátor s ušlechtilým kovem (Pt, Ir, Ru), vysoké požadavky na vodu a konstrukční materiály (hlavně Ti) vedou k poměrně vysoké náklady na tento typ elektrolyzerů

6.2. Materiály pro výrobu vodíku z fosilních paliv a metanu

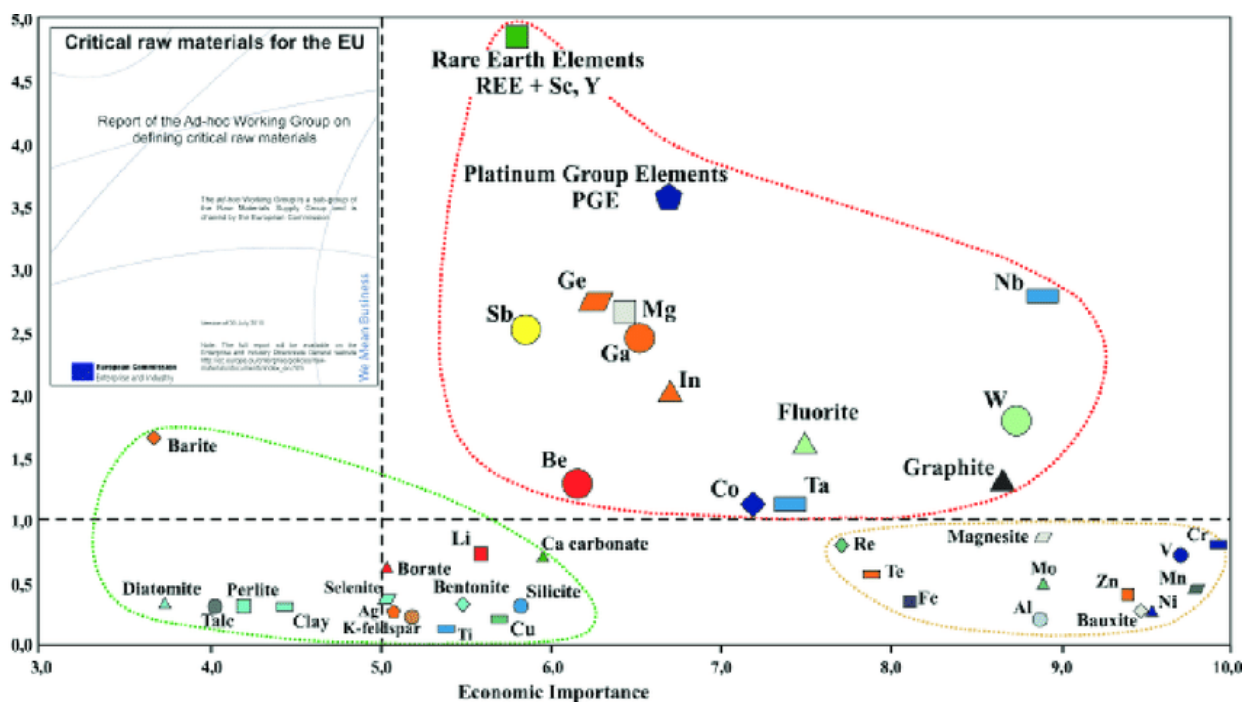
- Parní reformování metanu je jednou z nejpobulárnějších technologií výroby vodíku v průmyslu. Proces se provádí v trubkových pecích nebo v šachtových reaktorech na niklovém katalyzátoru při tlaku 1–4 MPa.

- Adiabatická konverze metanu může probíhat při nižším tlaku a teplotě v adiabatickém reaktoru na Ni – U katalyzátorech na Al₂O₃ nosiči. (15)(16)

Při výrobě „šedého“ a „modrého“ vodíku, se využívá různých metod jeho oddělování, od CO a CO₂, které při jeho výrobě z fosilních paliv vznikají. Jedná se o různé fyzikální procesy, zejména membránovou separaci, selektivní kryogenní a tlaková separace. Pro čištění takto získaného vodíku se používají metalické porézní membrány, založené na kovech IV. a V. periody periodické tabulky prvků. Řada z těchto prvků patří mezi drahé kovy, které je nutné dovážet ze zemí mimo EU. Proto je snaha o zvýšení využití zejména prvků V. periody, které jsou levnější a rovněž snáze dostupné v celosvětovém měřítku. Zkoumají se možnosti náhrady těchto katalyzátorů katalyzátory na bázi Fe a oxidů Fe.

6.3. Materiály pro skladování vodíku

Materiály používané ke skladování vodíku mají vysoká kritéria pro kvalitu a chemické vlastnosti kvůli tomu, že vodík je snadno pronikající prvek a nelze jehož uložit za atmosférických podmínek kvůli jeho velkému molárnímu objemu. To zase určuje potřebu chemických a/nebo fyzikálních účinků na vodík během skladování, což také ovlivňuje materiály.



Obrázek 16. Kritické a další nerostné suroviny rozdělené podle jejich ekonomického významu a rizikosti výpadků dodávek.

6.3.1 Skladování kryogenně či tlakem zkapalněného vodíku

Skldování kryogenně či tlakem zkapalněného vodíku si vyžaduje relativně méně náročné materiály než jejich skladování v různých maticích. Hlavními požadavky na dané materiály jsou schopnost udržet vysoký tlak v poměrně širokém tlakovém rozmezí a zároveň musí být odolné vůči tzv. vodíkové korozi. Většinou se jedná o hliník a některé jeho slitiny a rovněž o kompozitní materiály na bázi uhlíkových nebo skelných či keramických vláken.

6.3.2 Materiály pro skladování vodíku v maticích

Představují poměrně širokou skupinu materiálů od různých slitin kovů, zejména Ni a Fe s různými kovy III. až IV. periody tabulky. Jedná se zejména o Mg, Ti, Zr či některé prvky vzácných zemin. V současnosti je kladen velký důraz na slitiny na bázi Mg a Ti, pouze dopované některými vzácnějšími prvky, opět kvůli jejich ceně a dostupnosti, ale v neposlední řadě také kvůli jejich hmotnosti. Do těchto kovových materiálů vodík proniká díky jevu zvanému okluzi a s danými kovy vytváří většinou stechiometrické sloučeniny – hydridy. Výhodou tohoto způsobu skladování je vysoká bezpečnost při zachování relativně velké úložné kapacity, která se blíží kapacitě tlakem zkapalněného vodíku. Tvorba hydridů těchto kovů je exotermický proces, takže čerpání vodíku z matic tohoto typu si vyžaduje poměrně vysokou spotřebu tepla.

Ukládání do dalších typů matic, jako jsou porézní materiály na bázi TiO_2 nanotrubiček, nebo na bázi skleněných mikrokapiál, si kromě složitých technologických procesů jejich přípravy vyžadují rovněž relativně vysoký tlak pro uskladnění vodíku do těchto matic a naopak podtlak a mírné zahřívání při jeho čerpání, což je opět energeticky relativně náročný proces. Z hlediska dostupnosti jsou ale tyto materiály velmi výhodné, protože je lze vyrábět z běžně dostupných materiálů (např. z či křemičitanů Ti, Al a Si).

6.4. Materiály pro katalyzátory chemických procesů za účasti vodíku

Hydrogenační katalyzátory založené na kovových materiálech jako jsou Ni, PGE, Zn, Fe a jejich oxidech, nanesených často na Al_2O_3 nosičích. Na základě potřeby jiných elektrických vlastností mohou být používány katalyzátory bez nosiču, jsou izolátory (SiO_2 , Al_2O_3), polovodiče (TiO_2 , NiO, ZnO) kovové a oxidické vodiče (TiO_2 , Nb_2O_5 , W bronz), supervodiče ($\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$). Vytvářejí širokou oblast katalyticky aktivních materiálů, jejich povrchové vlastnosti a chemické složení je určeno jejich strukturou a složením, typ vazby je určen koordinací povrchových atomů a OH skupin.



Obrázek 17. Schéma vodíkové pohonné jednotky na příkladu vozidla "Toyota Mirai"

6.5. Materiály pro výrobu palivových článků a spalovacích motorů

Hlavním elementem palivových článků je polymerová membrána. Nejčastěji jsou pro ni materiály jako motivovaný teflon, polyetylen. Byly zaznamenány slibné výhody vodorozpustné polymery (WSP) pro membrány palivových článků. Membrány však mohou být rozděleny do tří skupin směsné polymery s WSP, síťové polymery skládající se z WSP jako lineární matrice, vzájemně se rozšiřující polymerní síť založená na WSP. Díky optimální kombinaci materiálů v membránách na základě těchto strategií byly realizovány velmi užitečné produkty na bázi ZP, které mají dobře vyrovnané vlastnosti pro aplikace v palivových elementech. (10)

Kromě toho, že se pro pohon aut často diskutuje a testuje využití netradičních konstrukcí, jako například Wankelova motoru a v případě, že se využije pístového motoru s lineárním pohybem pístu jsou tyto motory laděny jinak než běžné zážehové či vznětové motory, je nezbytné použít konstrukční materiály, které jsou schopné dlouhodobě pracovat při vyšších teplotách spalování (např. vložky do pístů ze speciální keramiky či metalokeramiky), materiály odolné vůči vodíkové korozi, například slitiny na bázi hliníku a je rovněž nezbytné používat takové typy maziv, které nepodléhají hydrogenaci, tedy maziva na bázi MoS, oxidovaného grafitu, silikonových olejů nebo jejich různých kombinací.

7. Závěr

Na základě analýzy literárních údajů jsou ukázány způsoby výroby vodíku různými metodami, možnosti skladování a využití ve spojení s problémy, které bude vědecká komunita v budoucnu řešit. U zdrojů vodíkové energie je důležité snížit náklady na výrobu pro lepší konkurenci s tradičními zdroji energie v tržní ekonomice, skladování vazbou s kovy nebo přepravu jako součást směsi metanu a vodíku, protože čistý vodík v plynném stavu nízkou hustotou a vysokou penetrační schopností, v důsledku čehož skladování v této formě představuje vysokou ztrátu zdrojů a kapilární metody jsou příliš drahé kvůli požadavku ultravysokého tlaku. Z výše uvedených metod považuji za perspektivní získávání vodíku přeměnou metanu s následným zachytem CO (tzv. modrý „vodík“) a jeho zpracování či využití v průmyslu (např. v chladicích jednotkách jako chladiivo). Také, pokud vezmeme v úvahu, že CH₄ je 25krát silnější skleníkový plyn než CO₂, pak jeho uvolňování velkých mas z tajícího permafrostu může vést ke zvýšenému globálnímu oteplování. Jiné metody by však také neměly zmizet z dohledu, protože za určitých podmínek mohou být konkurenceschopné a v budoucnu ještě efektivnější. Takže například elektrolýza s přebytkem levné energie (tzv. „fialový“ vodík při využití jaderné výroby) může sloužit k vyrovnání špičky spotřeby a následného skladování ve formě hydritů kovů. Výroba vodíku rozkladem vody hydroreaktivními slitinami má právo existovat i v kovozpracujícím průmyslu, protože například hydroxid hlinitý je nákladný na získávání, ale zároveň se při přechodu na vodíkovou energii může hliník stát záložní zdroj pro případ nepředvídaných situací. V důsledku růstu spotřeby vodíku v odvětvích národního hospodářství každým rokem o 10 procent věřím, že výroba bude stále více žádanější a každá z metod bude mít svůj rozvoj a podíl na trhu.

8. Soupis tabulek

Tabulka 1 - Výhřevnosti paliv

Tabulka 2 - Výhřevnost vybraných plyných paliv vztaženo na 1 g a na 1 m³ při atmosférickém tlaku

Tabulka 3 - Náklady na výrobu šedého, modrého a zeleného vodíku v USD / 1 kg (za rok 2020)

Edwardes-Evans H. Green hydrogen costs need to fall over 50% to be viable: S&P Global Ratings. 20 Nov 2020. URL: <https://www.spglobal.com/...ngs> (?)

Tabulka 4 - Složení směsi plynů

9. Soupis obrázků

Obrázek 1 - Zastoupení vodíku ve vesmíru

<https://urok.1sept.ru/articles/675874>

Obrázek 2 - Zastoupení jednotlivých prvků ve vesmíru a na Zemi

<https://astronuklfyzika.cz/KosmickaAlchymie.htm>

Obrázek 3 - Vývoj a předpokládaný vývoj výroby vodíku v jednotlivých částech světa

https://www.researchgate.net/figure/Annual-installed-power-to-gas-capacity-and-cumulative-hydrogen-production-by-region_fig39_333134886

Obrázek 4 - Současné zdroje produkce vodíku (2021)

<http://hydroville.be/en/waterstof/hoe-maak-je-waterstof/>

Obrázek 5 - Hodnocení enviromentálního vlivu jednotlivých metod a zdrojů

<http://hydroville.be/en/waterstof/hoe-maak-je-waterstof/>

Obrázek 6 Předpokládaná distribuce vodíku.

http://images.myshared.ru/4/319951/slide_9.jpg

Obrázek 7. Schematické znázornění vodně-alkalického článku elektrolyzéry

Obrázek 8. Schématické znázornění PEM elektrolyzéry

Obrázek 9. Plazmochemická technologie na výrobu syntézního plynu či vodíku z organických odpadních materiálů, testovaných společností Millenium Technologies v Dubé u České lípy.

<https://www.google.cz/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fm.facebook.com%2Fmilleniumtechnologiescz%2F&psig=AOvVaw1L0bTWedIlgVwNfw2wGC9R&ust=1652869849474000&source=images&cd=vfe&ved=0CAkQjRxqFwoTCPjMwJOq5vcCFQAAAAAAdAAAAABAE>

Obrázek 10. Schéma vysoké pece a chemických reakcí v ní probíhajících

<https://slidetodoc.com/zkladn-kola-st-nad-labem-aneke-70217-72/>

Obrázek 11. Globální Produkce Vodíku

https://www.researchgate.net/figure/Global-Hydrogen-Production-according-to-the-type-it-was-obtained-estimated-Direct_fig1_347935144

Obrázek 12. Schématické znázornění palivového článku využívajícího k výrobě elektřiny vodík

Obrázek 13. Toyota Mirai - elektromobil napájený palivovým článkem na vodík

https://www.automobilrevue.cz/rubriky/testy/predstavujeme/stane-se-vodik-palivem-blizke-budoucnosti_47291.html

Obrázek 14. Hustota vodíku při různém tlaku

<https://www.hydro-race.eu/Skladov%C3%A1n%C3%AD-vod%C3%ADku>

Obrázek 15. Možné varianty skladování

https://1.bp.blogspot.com/utzei_ZUVqk/XcOxHSQ1EGI/AAAAAAAAAHJo/SxMdr4JdoSUroIvy50PdVrbIQPObIF0qwCLcBGAsYHQ/s1600/DOE_H2storage.png

Obrázek 16. Kritické a další nerostné suroviny rozdělené podle jejich ekonomického významu a rizikovosti výpadků dodávek.

<https://www.researchgate.net/profile/Zoltan-Nemeth/publication/294886595/figure/fig4/AS:668374560432144@1536364321667/The-critical-raw-materials-for-the-EU-countries-as-being-determined-by-the-Ad-Hoc-Working.png>

Образек 17. Schéma vodíkové pohonné jednotky na příkladu vozidla "Toyota Mirai"
<https://cdn.elec.ru/i/7b/6c/7b6c1e76489f9b38064dda3e839eab22f41197aa.jpg>

10. Seznam použitých informačních zdrojů

1. О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, К.В. Романов, В.Тетеревлев, В.Г. Хлопцов, (Москва, РФ), В.А. Казарян, А.Я. Столяревский ГАЗОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ СПЕЦВЫПУСК № 1 | 750 | ПОТЕНЦИАЛ МЕТАНО-ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДА К НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКЕ УДК 662.76, НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, РФ), ПАО «Газпром, ООО «Газпром геотехнологии» (2017)
2. Jan Hadrava, Roman Vokatý, Tomáš Hlinčík, Daniel Tenkrát, PALIVA 5, POROVNÁNÍ KVALITY VODÍKU Z RŮZNÝCH TECHNOLOGIÍ VÝROBY VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany prostředí, Technická 5, 166 28, Praha 6 (2013)
3. Leila Dehdari a, Iris Burgers a, Penny Xiao a, Kevin Gang Li a, Ranjeet Singh a, Paul A. Webley Separation and Purification Technology 282 120094 Purification of hydrogen from natural gas/hydrogen pipeline mixtures Department of Chemical Engineering, The University of Melbourne, Parkville, Victoria 3010, Australia b Department of Chemical Engineering, Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australia (2022)
4. Д.С. Кротенко, В.А. Семчѳв, О.А. Белов, С.А. Жуков, ВЕСТНИК КамчатГТУ № 51, АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВНОГО РАЗВИТИЯ ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЯ КАМЧАТСКОГО КРАЯ (2020).
5. Ibrahim Dincer1 and Greg F. Naterer, INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH Int. J. Energy Res. 2016; 40:1449–1473 DOI: 10.1002/er.3549 Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production Canada Acar1,* , †, 21 Faculty of Engineering and Applied Science, University of Ontario Institute of Technology, 2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario L1H 7K4, Canada 2 Faculty of Engineering and Applied Science, Memorial University of Newfoundland, 240 Prince Phillip Drive, St John's, Newfoundland and Labrador A1B 3X5, Canada (2016)
6. С.П. Яценко, В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов Водород. Технологии. Будущее 53 ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ ВОДЫ, АКТИВИРОВАННЫМ АЛЮМИНИЕМ И РЕАКТОР ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА Институт химии твѳрдого тела Уральского отделения РАН, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, 620990 (2020)
7. Olga Vičáková PALIVA 2, 103 - 112 Možnosti výroby vodíku biologickými procesy Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8 (2010)
8. С.Д. Куш, А.А. Полетаев, Б.Т. Тарасов, Б.М. Булычев Получение водорода взаимодействием гидрида мвагния с неорганическими кислотами и их кислыми солями. Институт проблем химической физики РАН. Проспект Академика Семенова, 1. Г. Чернголова. Россия. (2007)
9. S.A.Grigoriev V.I.Porembsky V.N.Fateev International Journal of Hydrogen Energy Volume 31, Issue 2, February, Pages 171-175 Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy Author links open overaly panel (2006)
10. Yun-Sheng Ye, John Rick and Bing-Joe Hwang Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells *ORCID Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei 106, Taiwan (2012)
11. В.Н. Фатеев, Ю.К. Алексеева, И.С.В. Коробцев, И.Е.А. Серегина, И.Т.В. Фатеева И.А.С. Григорьев, А.Ш. Алиев 1 Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова CHEMICAL PROBLEMS no. 4 (16) ISSN 2221-8688 453 УДК 621.355 ПРОБЛЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА, д. 1; 2 Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад. М. Нагиева Национальной АН Азербайджана (2018)
12. Белик Светлана Николаевна, Моргуль Елена Валерьевна, Крючкова Вера Васильевна, Аветисян Зита Ервандовна Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe (East European Scientific Journal) |

NAUKI MEDYCZNE I NAUKI O ZDROWIU # 7, ПРОДУКТЫ МИКРОБНОГО СИНТЕЗА В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ БЕЛКОВОГО ДЕФИЦИТА (2016)

13. С. В. Николаева (к.х.н., доц.), Ф. Н. Латыпова (к.х.н., доц.), С. Ю. Шавшукова (д.т.н., в.н.с.) Современные процессы переработки угля ИНИИ малотоннажных химических продуктов и реактивов Уфимского государственного нефтяного технического университета 450029, Уфимская государственная академия экономики и сервиса 450014, г. Уфа, ул. Чернышевского, 145,
14. Иван КОПЫТИН Артем ПОПАДЬКО Современная Европа, , № 4, ВОДОРОДНЫЕ СТРАТЕГИИ КРУПНЕЙШИХ ЕВРОПЕЙСКИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПАНИЙ (2021)
15. <https://patentimages.storage.googleapis.com/fa/17/46/c6d0d0461e36cb/RU2542272C2.pdf>
16. <https://patentimages.storage.googleapis.com/03/14/e4/770a5362616a09/RU2571147C1.pdf>
17. R.S. Nazarov, S.D. Kushch, O.V. Kravchenko, E.E. Fokina, B.P. Tarasov HYDROGEN-GENERATING MATERIALS FOR HYDROGEN SOURCES OF HYDROLYTIC TYPE Institute of Problems of Chemical Physics RAS(2010)
18. Кабиров Ш.О., Мирпочаев Х.А., Сафиев Х., Азизов Б.С., Усманов Р., Бобоев Х.Э., Асоев А.Дж., Махамбаев Р.С., Бахретдинов Р.М., Сайдалиев Ф.У. ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «ТАЛКО» ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕЗ-ГАЗА И ПЕРСПЕКТИВА ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РЕСПУБЛИКЕ ТАДЖИКИСТАН
19. Sedláček, Z., VUT v Brně Bakalářská práce Vedoucí doc.Ing.Bohuslav Rittich,CSc. Produkce vodíku bakteriemi rodu Colostridium (2010)