



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL
ENGINEERING

MOŽNOSTI VÝROBY VODÍKU Z OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

HYDROGEN PRODUCTION FROM RENEWABLE SOURCES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MICHAL BALKO

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LUCIE HOUDKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství

Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Michal Balko

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Možnosti výroby vodíku z obnovitelných zdrojů

v anglickém jazyce:

Hydrogen production from renewable sources

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V rámci vypracování bakalářské práce se student seznámí s možnostmi výroby vodíku. Student popíše současné známé možnosti výroby vodíku se zaměřením na výrobu vodíku z biomasy metodou fotofermentace a fermentace. Při popisu těchto metod bude pozornost věnována zejména požadavkům na vstupní materiály a provozní podmínky a dále kvalitě produkovaného plynu.

Cíle bakalářské práce:

- literární rešerše způsobů výroby vodíku jak z fosilních paliv, tak z obnovitelných zdrojů
- podrobný popis výroby vodíku z biomasy metodou fotofermentace a fermentace
- popis kvality získaného plynu, možnosti jeho využití

Seznam odborné literatury:

Mousdale, D.M., Biofuels - Biotechnology, Chemistry and Sustainable Development. ISBN: 978-1-4200-5124-7

International Journal of Hydrogen Production.

Straka F., Bioplyn, GAS, Říčany, 2003. 517 s. ISBN 80-7328-029-9.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Lucie Houdková, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/2011.

V Brně, dne 18.11.2010

L.S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce je vytvořit shrnutí současných možností výroby vodíku, a to jak z fosilních paliv, tak z obnovitelných zdrojů. V úvodní části je práce zaměřena na výrobu parním reformováním zemního plynu a elektrolýzu vody. Následuje popis produkce vodíku z biomasy metodami fotofermentace a fermentace, pozornost je věnována požadavkům na vstupní materiály a provozní podmínky. V závěrečné části práce jsou vybrané způsoby výroby vodíku srovnány podle energetické náročnosti každé z nich, zjištěné zjednodušeným výpočtem.

Klíčová slova:

Parní reforming, elektrolýza, obnovitelné zdroje, vodík, biomasa, fotofermentace, tmavá fermentace.

Abstract:

The goal of this bachelor's thesis is to make a summary of actual hydrogen production possibilities both from fossil fuels and from renewable sources. First part deals with production by steam reforming of natural gas and water electrolysis. Next comes the production from biomass by photofermentation and fermentation. Attention is paid especially to input materials and process conditions. In the end chosen processes of production are compared by their energy intensity found out by simplified calculation.

Key words:

Steam reforming, electrolysis, renewable sources, hydrogen, biomass, photofermentation, dark fermentation.

Bibliografická citace

BALKO, M. *Možnosti výroby vodíku z obnovitelných zdrojů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 33 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lucie Houdková, Ph.D.

Prohlášení o původnosti

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucí bakalářské práce a že jsem uvedl všechny použité zdroje a literaturu.

V Brně dne 23. května 2011

.....

podpis

Poděkování

Zde bych chtěl poděkovat vedoucí bakalářské práce, Ing. Lucii Houdkové, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a věnovaný čas při zpracování mé bakalářské práce.

OBSAH

SEZNAM SYMBOLŮ	10
1 ÚVOD	11
2 VODÍK	13
2.1 Charakteristika prvku	13
2.2 Role vodíku v praxi	13
3 VÝROBA VODÍKU	14
3.1 Parní reforming zemního plynu.....	14
3.2 Elektrolýza vody	16
3.3 Vysokoteplotní elektrolýza	17
3.4 Termochemické cykly štěpení vody	17
3.5 S-I cyklus	17
4 BIOLOGICKÉ PROCESY VÝROBY VODÍKU	19
4.1 Přímá biofotolýza.....	20
4.2 Nepřímá biofotolýza.....	20
4.3 Biologická konverze vodního plynu	20
4.4 Tmavá fermentace.....	21
4.4.1 Faktory ovlivňující proces fermentace.....	21
4.5 Fotofermentace	22
5 VÝPOČTOVÁ ČÁST	23
5.1 Parní reforming zemního plynu.....	23
5.2 Elektrolýza vody	26
5.3 Tmavá fermentace.....	26
5.4 Diskuse výsledků.....	27
6 ZÁVĚR	28
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	30
PŘÍLOHY	33

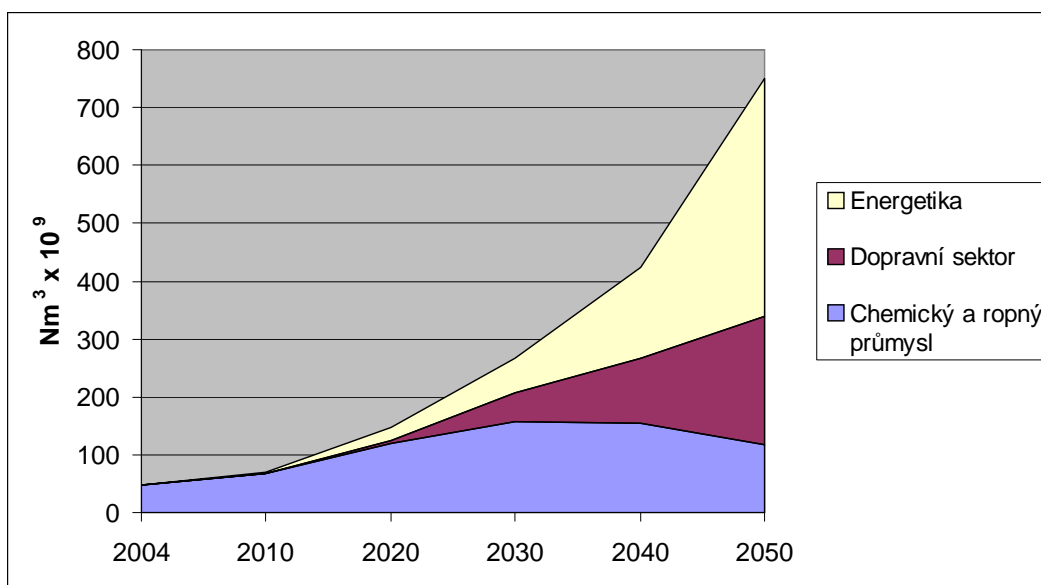
SEZNAM SYMBOLŮ

Symbol	Význam	Jednotka
c_{H_2O}	měrná tepelná kapacita vody	J/molK
\bar{c}_{pCH_4}	střední měrná tepelná kapacita metanu mezi T_1 a T_2	J/molK
\bar{c}_{pH_2O}	střední měrná tepelná kapacita vody mezi T_1 a T_2	J/molK
c_{pH_2O}	měrná tepelná kapacita vody	J/molK
ΔH_r^0	standardní slučovací entalpie	J/mol
$\Delta H_{r,800^\circ C}$	reakční entalpie pro teplotu 800 °C	J/mol
ΔH_{CO}^0	standardní slučovací entalpie CO	J/mol
$\Delta H_{H_2}^0$	standardní slučovací entalpie H_2	J/mol
$\Delta H_{CH_4}^0$	standardní slučovací entalpie CH_4	J/mol
$\Delta H_{H_2O}^0$	standardní slučovací entalpie H_2O	J/mol
m_{celk}	celková hmotnost vsázky potřebná k výrobě 1 m_N^3 H_2	kg
$m_{suš}$	skutečná potřebná hmotnost sušiny	kg
m_{teor}	teoretická hmotnost rýže, potřebná k výrobě 1 m_N^3 H_2	kg
n_{CH_4in}	vstupní látkové množství metanu	mol
n_{H_2Oin}	vstupní látkové množství vody	mol
n_{H_2out}	výstupní látkové množství vodíku	mol
p_N	normální tlak	Pa
$Q_{ohřevCH_4}$	teplo potřebné na ohřev metanu	J
$Q_{ohřevH_2O}$	teplo potřebné na ohřev vody	J
$Q_{ohřev}$	celkové teplo potřebné k ohřevu reakční směsi	J
Q_{reakce}	reakční teplo	J
$Q_{celkové}$	celkové teplo potřebné na výrobu 1 m_N^3 vodíku	J
R_m	univerzální plynová konstanta	J/molK
T_N	normální teplota	K
α	stupeň konverze	-
ν_{COout}	stechiometrický koeficient CO na výstupu	-
ν_{CH_4in}	stechiometrický koeficient CH_4 na vstupu	-
ν_{H_2out}	stechiometrický koeficient H_2 na výstupu	-
ν_{H_2Oin}	stechiometrický koeficient H_2O na vstupu	-

1 ÚVOD

Průmyslová společnost a finanční systémy jsou založeny na předpokladu trvalého růstu, umožněného stále dostupnějšími zdroji energie, z nichž nejvýhodnějším a nejvšestrannějším je ropa. Poslední dobou se stále častěji lze setkat s články a diskusemi týkajícími se ropné krize a jejích možných řešení. Důvod je zřejmý. Protože spotřeba energie roste a ložisek fosilních paliv není na Zemi neomezeně, jednoho dne nastane situace, kdy se zásoby ropy ztenčí na určitou mezní hodnotu, známou jako tzv. Ropný vrchol (z angl. Oil-Peak). Tento název neoznačuje úplné vyčerpání ropných nalezišť, ale stav, při kterém bude cena ropy neúnosně vysoká a začne tak po ní klesat poptávka, se kterou klesne také objem její těžby. Nutno poznamenat, že k úplnému vytěžení zásob ropy nedojde dříve, než za několik set let. [1] Skutečností však je, že dříve, či později začne být ropa jak ekonomicky, tak energeticky nezajímavá. Obdobný scénář jako v případě ropy pak lze očekávat i u ostatních fosilních paliv.

Nabízí se tedy otázka, čím fosilní paliva nahradit? A právě v tento moment přicházejí na řadu obnovitelné zdroje energie, protože jejich zásoby jsou, jak název napovídá, nevyčerpatelné. V dnešní době se již některé alternativní technologie na trhu výrazně prosadily. Patří mezi ně například energie získaná z větru, vody, solární energie nebo energie z biomasy. Dalším takovým zdrojem energie by v budoucnu mohl být právě vodík, jehož výrobou se zabývá tato práce. Na to, aby byla energie získaná z vodíku ekonomicky konkurenceschopná, si ještě nějakou chvíli bude třeba počkat, ale již nyní je tomuto zdroji věnována značná pozornost v oblasti výzkumu. Ukazuje se totiž jako zajímavá alternativa fosilních paliv, a to zejména v dopravním průmyslu a energetice. Předpokládaný vývoj spotřeby vodíku v Evropské unii do roku 2050 tak, jak jej odhaduje Ústav jaderného výzkumu Řež, je znázorněn na obr. 1.



Obr. 1: Předpokládaný vývoj spotřeby vodíku v EU do roku 2050 (2010: začátek sériové výroby automobilů s palivovými články (Daimler Chrysler, Ford, GM...)) [2]

Oproti fosilním palivům má použití vodíku dvě hlavní výhody. Jednak je díky široké škále možností výroby prakticky nevyčerpatelný a navíc jeho spalováním vzniká pouze neškodná vodní pára. Na druhou stranu jsou dnes vodíkové technologie stále ve stádiu vývoje a jejich rozšíření, stejně jako zkušenosti s používáním, nejsou tak velké, aby v tuto chvíli mohly konkurovat již zaběhlým technologiím, které využívají paliva fosilní. Cílem výzkumu je tedy vyrobit co nejkvalitnější vodík za přijatelnou cenu. Tato práce má za cíl představit kromě dnes hojně používaných způsobů výroby také možnosti jeho výroby především z biomasy. Ta by dle mnohých názorů mohla právě fosilní paliva, jakožto dominantní zdroj pro výrobu vodíku, jednou v budoucnu nahradit.

2 VODÍK

2.1 Charakteristika prvku

Vodík (Hydrogenium), označovaný chemickou značkou H, je nejhojnějším prvkem ve vesmíru a třetím nejhojnějším prvkem na Zemi. Volný se nachází například v obalu hvězd, na Zemi je zastoupen převážně ve formě sloučenin (voda, uhlovodíky, atd.).

Zároveň je nejjednodušším ze všech chemických prvků. Je-li vodíkové jádro tvořeno pouze jedním protonem, nazývá se protonem. Existují však další izotopy – deuterium, v jehož jádru je navíc jeden neutron, a tritium, v jehož jádru jsou neutrony dva. Vodík je velmi reaktivní prvek, a proto se jeho atomy navzájem spojují a vytvářejí dvouatomové molekuly. Ve srovnání s atomárním vodíkem je molekulový vodík poměrně stabilní a díky vysoké energii vazeb také málo reaktivní. [3]

2.2 Role vodíku v praxi

Na úvod je nutné zdůraznit, že vodík není klasické palivo, ale energetický nosič energie. Prakticky to znamená, že není možné, aby byl energeticky efektivně a levně těžen, a to už z toho důvodu, že na Zemi se v elementární formě prakticky nevyskytuje. Naopak, pokud chceme vodík vyrábět, je třeba počítat s nemalými ztrátami. Vodík tedy nelze použít k produkci primární energie a lze říci, že vodíkové technologie jsou jen tak ekologicky čisté, jak ekologicky čisté jsou primární zdroje energie a suroviny, které jsou k jeho výrobě použity.

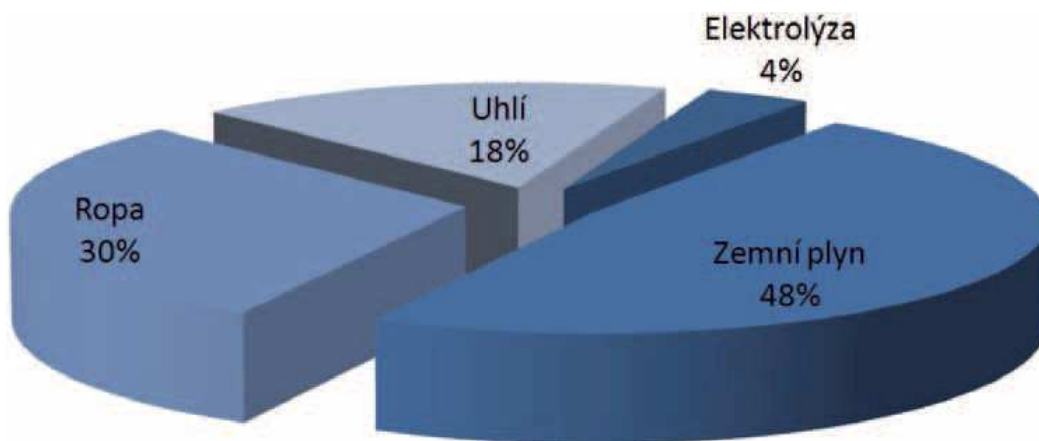
Nejperspektivnější oblastí využití vodíkových technologií je pravděpodobně doprava. Snaha o snížení produkce látek, které poškozují zdraví člověka a životní prostředí, je hlavním hnacím motorem pro hledání alternativního konceptu ke spalování fosilních paliv. Stejně tak je aktuální potřebou redukovat závislost na dodávkách ropy z převážně politicky nestabilních oblastí, jejichž zásoby podle mnoha zdrojů postačí na maximálně 50 let při současné úrovni těžby. [4]

Mezi další aplikace vodíku se řadí zejména záložní zdroje elektrické energie. Stále významnější roli již dnes hrají kogenerační jednotky a zdroje energie pro mobilní telefony nebo notebooky.

V současné době tedy vodíkové hospodářství není řešením otázky produkce primární energie, ale dominuje mezi alternativami energetického využití fosilních paliv pro menší aplikace. [4]

3 VÝROBA VODÍKU

Vodík je dnes vyráběn mnoha způsoby, přičemž spektrum vstupních zdrojů je velmi široké. Celosvětové produkci vodíku dominuje v současné době výroba z fosilních paliv – parní reforming zemního plynu a parciální oxidace ropných frakcí. Denně je na světě vyprodukováno přibližně 1,4 mld. Nm³ (127 tis. tun) vodíku a jeho spotřeba ročně roste asi o 6 %. [5], [6]

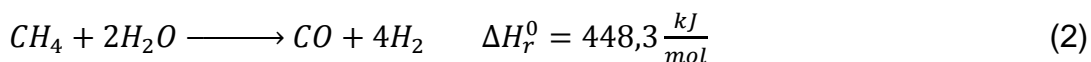
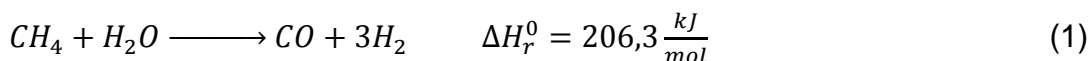


Obr. 2: Rozložení zdrojů, z nichž se v současné době získává vodík [5]

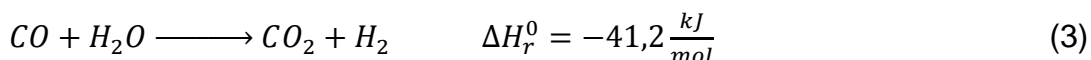
3.1 Parní reforming zemního plynu

Jak je patrné z obr. 2, největší množství vodíku je v současnosti získáváno ze zemního plynu, a to metodou parního reformingu. Je to dnes nejrozšířenější a nejlevnější způsob výroby vodíku. Schéma celého procesu je znázorněno na obr. 3, přičemž jej lze pro názornost rozdělit na dvě fáze.

Reformní reakce:



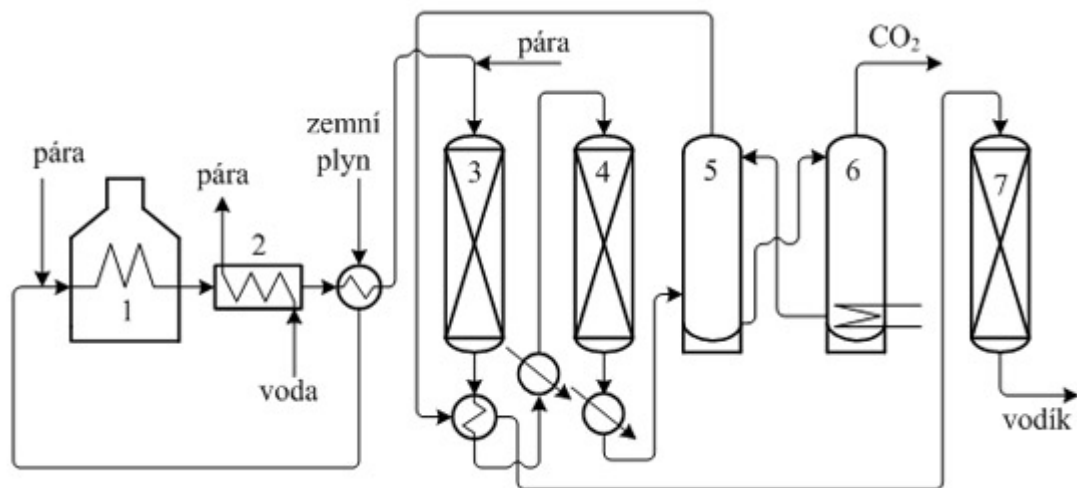
Konverze oxidu uhelnatého:



Reformní reakce probíhá v peci při teplotách 750 – 800 °C a tlaku 3 – 5 MPa. Za přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidu nikelnatého se do vodní páry přivádí metan. Tato směs reaguje za vzniku vodíku, oxidu uhelnatého a malého množství oxidu

uhlíčitého. Reformní reakce se provádí s přebytkem páry k metanu přibližně 3:1, aby nedocházelo k usazování uhlíku na katalyzátoru a aby se rovnováha vratných endotermních reakcí posouvala směrem na stranu produktů.

Následně lze zvýšit množství produkovaného vodíku konverzí oxidu uhelnatého s další přidanou párou. Produkty reformní reakce o teplotě cca 750 °C jsou vedeny přes kotel na výrobu páry a výměník, kde dojde k jejich ochlazení až na cca 360 °C, do vysokoteplotních konvertorů, kde se oxid uhelnatý reakcí s další vodní párou přemění na oxid uhlíčitý a my tak na výstupu získáme další vodík. [7]



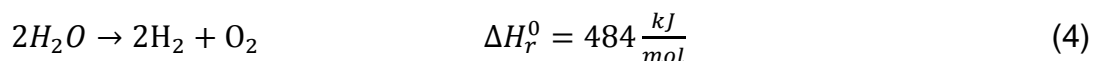
Obr. 3: Schéma parního reformování zemního plynu (1 - pec, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - vysokoteplotní konvertor CO, 4 - nízkoteplotní konvertor CO, 5 - absorbér CO₂, 6 - desorbér CO₂, 7 - metanizér) [7]



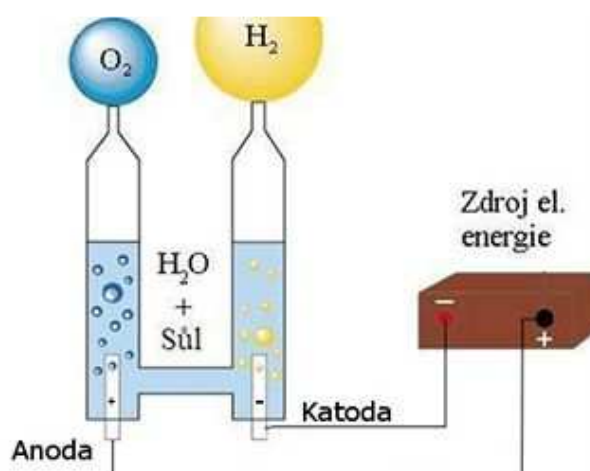
Obr. 4: Parní reforming zemního plynu v reálné podobě [10]

3.2 Elektrolýza vody

Elektrolýza vody je proces, při kterém stejnosměrný proud během průchodu vodným roztokem štěpí chemickou vazbu mezi vodíkem a kyslíkem:



Vodíkový proton poté reaguje na katodě za vzniku plynu, který je jímán a následně skladován. Proces může probíhat za pokojových teplot a pro jeho chod je nutná pouze elektrická energie. Účinnost procesu se pohybuje v rozmezí 80 – 92 %, lze ji zvýšit přidávkem elektrolytu, který zvýší vodivost vody. [5] Produkty elektrolýzy jsou kyslík a vysoce čistý vodíkový plyn. Ten pro většinu aplikací není nutné dodatečně dočišťovat.



Obr. 5: Schéma elektrolýzy vody [8]

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 %. Nevýhodou tedy může být vysoká cena elektrické energie. Naopak výhodou celého procesu je současná produkce kyslíku, který lze také využít. Příznivým faktorem je také možnost použití různých zdrojů energie a již zmíněná vysoká čistota získaného vodíku. Jak je vidět na obr. 2, elektrolýzou vody jsou vyrobeny asi 4 % z celosvětové produkce vodíku. Ve srovnání s ostatními metodami výroby vodíku je totiž tato technologie nákladnější a je tím pádem vysoce závislá na levném zdroji energie. Spotřeba elektrické energie na výrobu 1 m³ vodíku je v dnešní době asi 5,2 kWh, tedy přibližně 57 kWh/kg. [5]

Pro představu si uveďme zajímavé srovnání. Osobní vodíkové automobily mají udávanou spotřebu okolo 1 kg vodíku na 100 km. Na výrobu tohoto množství elektrolýzou je třeba přibližně 9 kg vody a 60 kWh. [8] Z hlediska využitelné energie je vodík přibližně 4x hodnotnější, než dnes používaná fosilní paliva. Výrobní cena vodíku, která by se v případě elektrolýzy pohybovala okolo 100 Kč za kilogram, je tedy srovnatelná s asi 25 Kč za litr benzínu. [8] Z výše uvedeného vyplývá, že využití vodíku pro dopravu je z hlediska provozních nákladů výhodnější než využití dnešních pohonných hmot.

3.3 Vysokoteplotní elektrolýza

Vysokoteplotní elektrolýza, někdy také známá jako parní elektrolýza, je charakteristická tím, že kromě energie elektrické, je část potřebné energie dodávána ve formě tepla. Tím je oproti klasické elektrolýze vody zvýšena celková účinnost.

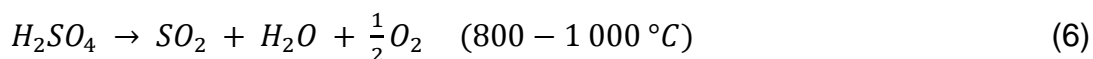
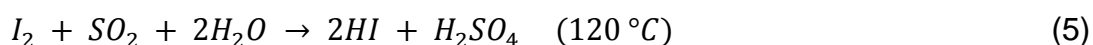
Do elektrolýzéry vstupuje vodní pára a vodík. Vystupuje z něj obohacená směs, která obsahuje 75 % vodíku a 25 % páry. Následně je vodík z páry oddělen v kondenzační jednotce. Celková účinnost vysokoteplotní elektrolýzy, včetně výroby potřebné energie, může dosahovat až 45 %. Tato metoda je vedle termochemických cyklů štěpení vody slibným kandidátem na výrobu vodíku ve velkém měřítku. [9]

3.4 Termochemické cykly štěpení vody

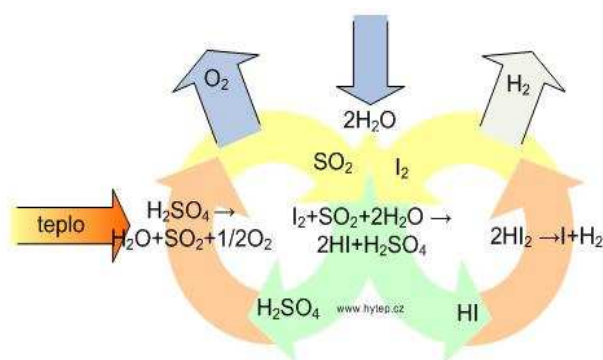
Termochemické cykly jsou známy přes 35 let. Intenzivně začaly být studovány na přelomu 70. a 80. let 20. století, tedy v době ropné krize. Tehdy začalo intenzivní zkoumání alternativních paliv. Při termochemickém štěpení vody je voda rozdělena na kyslík a vodík pomocí série chemických reakcí, které využívají energii ve formě vysokopotenciálního tepla, nebo v případě hybridních cyklů tepla a elektřiny. Níže uvedené cykly jsou uzavřené. To znamená, že použité chemické látky jsou v průběhu reakcí "recyklovány" a znovu vstupují do procesu. Doplňovanou vstupní surovinou je tedy pouze voda a výsledným produktem vodík a kyslík.

3.5 S-I cyklus

Jedním z hlavních kandidátů účinné a levné výroby vodíku pomocí jaderné energie je siřičito-jódový termochemický cyklus. Vstupní surovinou je pouze voda a vysokopotenciální (s vysokou teplotou média) teplo. Výstupními surovinami jsou kyslík s vodíkem a nízkopotenciální teplo. Všechny vstupní suroviny jsou v kapalném skupenství. Jód a oxid siřičitý jsou recyklovány a opakovaně použity. Teoreticky není tedy produkován žádný odpad, ve skutečnosti samozřejmě k určitým ztrátám dochází. Během procesu probíhají následující termochemické reakce:



V prvním kroku, známém jako Bunsenova reakce, vstupující voda reaguje s jódem a oxidem siřičitým za vzniku kyseliny sírové a jodovodíkové. Následuje ze všech kroků tepelně nejnáročnější endotermický rozklad kyseliny sírové, ke kterému je zapotřebí nejvyšší teploty. Rozklad kyseliny jodovodíkové a současná produkce vodíku pak vyžaduje teploty nižší (okolo 450 °C). Schéma S-I cyklu je znázorněno na obr. 6.



Obr. 6: Schéma S-I procesu štěpení vody [9]

Účinnost tohoto výrobního cyklu se pohybuje v mezi 40 – 52 % (50 % při 950 °C). [10] S dalším nárůstem teplot roste i účinnost cyklu. S-I cyklus má v porovnání s elektrolýzou vyšší účinnost, protože vyrobené teplo není třeba přeměňovat se ztrátami na elektřinu.

Nevýhodou cyklu je nutnost vysokých vstupních teplot a agresivita kyseliny sírové a jodovodíkové. Z toho plynou vysoké nároky na chemickou odolnost použitých materiálů. Dalším problémem je kontrola podmínek reakcí v průmyslovém měřítku, protože zatím byla tato otázka zvládnuta pouze v laboratorních podmínkách.

Pro přehled jsou účinnosti výše zmíněných metod uvedeny v tab. 1.

Metoda	Účinnost [%]
Parní reforming zemního plynu	70 – 85
Elektrolýza vody	25 – 35
Vysokoteplotní elektrolýza vody	až 45
S-I cyklus	40 – 52

Tab. 1: Srovnání účinností vybraných metod výroby vodíku

4 BIOLOGICKÉ PROCESY VÝROBY VODÍKU

Mezi nejperspektivnější obnovitelné zdroje patří bezesporu biomasa. Důvodem je její mnohostranné energetické využití, ke kterému patří i produkce vodíku. Podíl biomasy na celosvětové energetické spotřebě se v současnosti pohybuje okolo 12 %, avšak v mnoha rozvojových zemích je její podíl až 50 %. [6] Nevýhodou energetického využití biomasy je prozatím nedostatečná konkurenceschopnost oproti fosilním palivům. Obsah vodíku v biomase (6 – 6,5 % hm.) je v porovnání s obsahem vodíku v zemním plynu (cca 25 %) nízký. Je však srovnatelný s obsahem vodíku v uhlí (okolo 5 %). [6]

Biotechnologické procesy výroby vodíku jsou jedním ze tří postupů výroby, které jsou považovány za zcela čisté. Nejpropracovanější z těchto technologií je elektrolyza vody, další dva typy procesů jsou stále ve stádiu výzkumu a vývoje. Jsou to právě biotechnologické procesy a s nimi termochemické cykly.

Rostoucí zájem v oblasti výzkumu biovodíku, tj. vodíku vyrobeného z biomasy nebo biologického rozkladu odpadů, v posledním desetiletí je logický. Produkce odpadních látek se zvyšuje a všeobecnou snahou je jejich minimalizace. Na rozdíl od chemických a termochemických cyklů jsou biologické procesy katalyzovány mikroorganismy ve vodním prostředí při atmosférickém tlaku a normální teplotě. Této skutečnosti je možné využít všude tam, kde je lehce dostupný zdroj biomasy, či jiného vhodného odpadního materiálu. Tímto lze dosáhnout jak úspor energetických, tak úspor v rámci dopravy vstupních surovin.

Biologická výroba vodíku jako vedlejšího produktu metabolismu mikroorganismů zahrnuje nově vyvíjené technologie využívající různé obnovitelné zdroje, které lze rozdělit do pěti skupin:

- přímá biofotolýza
- nepřímá biofotolýza
- biologická konverze vodního plynu
- tmavá fermentace
- fotofermentace

Všechny tyto procesy jsou kontrolovány enzymy produkujícími vodík, zejména pak nitrogenázou a hydrogenázou. Jejich vlastnosti jsou uvedeny v tab. 2.

Vlastnost	Nitrogenáza	Hydrogenáza
Substrát	ATP, H ⁺ , N, elektrony	H ⁺ , N
Produkty	H ₂ , NH ₄ ⁺	ATP, H ⁺ , H, elektrony
Optimální teplota	30 °C	55 – 70 °C
Optimální pH	7,1 – 7,3	6,5 – 7,5
Inhibitory	N ₂ , NH ₄ ⁺ , O ₂ , vysoký poměr N:C	CO, EDTA, O ₂ , některé organické sloučeniny
Stimulátor	světlo	Nepřítomnost organických sloučenin

Tab. 2: Vlastnosti nitrogenázy a hydrogenázy [6]

4.1 Přímá biofotolýza

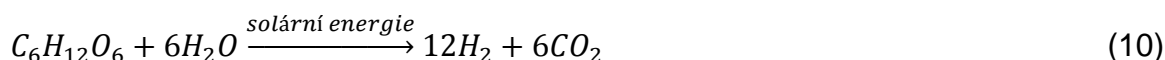
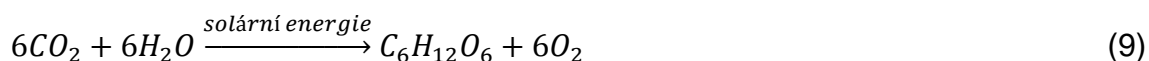
Proces je v podstatě štěpením vody na kyslík a vodík za působení slunečního záření a enzymů, které jsou produktem mikroorganismů. Jinak řečeno, výroba vodíku přímou biofotolýzou využívá fotosyntetického systému mikrořas k přeměně solární energie na energii chemickou, potřebnou ke štěpení molekul vody za vzniku vodíku.



Produkce vodíku bude úspěšná, bude-li obsah kyslíku udržován pod 0,1 %, protože hydrogenáza a nitrogenáza, jak je zřejmé z tab. 2, jsou na jeho přítomnost velmi citlivé. Výhodou této metody je snadná dostupnost a cena výchozí látky – vody. Nevýhodou je nízká účinnost, cca 5 %, která byla i přes pokročilé výzkumy zvýšena v laboratorních podmínkách maximálně na 15 %. [6]

4.2 Nepřímá biofotolýza

Proces nepřímé biofotolýzy se skládá ze čtyř kroků: produkce biomasy fotosyntézou, koncentrace biomasy, anaerobní tmavé fermentace (s výtěžkem 4 moly H_2 /mol glukózy v buňce řasy spolu se 2 moly acetátu) a konverze 2 molů acetátu na vodík. Nepřímá biofotolýza využívá cyanobakterií a probíhá podle rovnic (9, 10)



4.3 Biologická konverze vodního plynu

Biologická reakce konverze vodního plynu je v současné době stále pouze ve stádiu vývoje. Vodní plyn je látka získávaná zplyňováním koksu, případně uhlí. Připravuje se tak, že se vodní pára vede přes koks rozžhavený na vysokou teplotu. [12] Vodní plyn vzniká endotermickou reakcí:



Následná konverze vzniklého plynu probíhá dle rovnice:

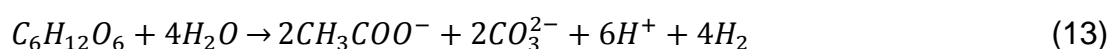


Proces poskytuje směs oxidu uhličitého a vodíku, která je po ochlazení prováděna přes vodní páru. Tímto způsobem získáme čistý vodík. Tento způsob výroby je příznivý z důvodu rovnováhy mezi dominujícími látkami – oxidem uhličitým a vodíkem. Proces probíhá za nízkých teplot a tlaků, přičemž je termodynamicky významně podpořena přeměna na CO_2 a H_2 .

4.4 Tmavá fermentace

Obecně fermentací (kvašením) rozumíme přeměnu látky za účasti enzymů mikroorganismů (působících jako katalyzátory), při které probíhají v důsledku metabolické aktivity těchto mikroorganismů chemické přeměny organických látek (obvykle sacharidů) a vznikají látky energeticky chudší. [13]

Vodíková fermentace v nepřítomnosti světla (tmavá fermentace) je samovolně probíhající proces, ke kterému dochází za anaerobních podmínek. Organické látky se rozkládají s pomocí mikroorganismů, jsou 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 molu glukózy je popsán následující rovnicí, která ukazuje, že maximální množství vodíku jsou 4 moly a současně dojde k uvolnění 206 kJ energie za vzniku dvou molů acetátu. [5]



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

4.4.1 Faktory ovlivňující proces fermentace

Při procesu je nutné věnovat pozornost několika hlavním aspektům, které ovlivňují výtěžnost výroby. Jednak je to substrát, popřípadě jeho úprava před použitím. Za druhé pak podmínky, při kterých výroba probíhá – zde mají největší vliv teplota a pH prostředí. V neposlední řadě ovlivňuje průběh procesu parciální tlak vodíku.

Substrát

Nejlepším substrátem z hlediska produkce výroby jsou uhlovodíky, následované proteiny. Na druhé straně nejhorším se dle laboratorních experimentů jeví použití tuků jako substrátu.

Pro co největší efektivitu procesu je třeba, aby použitá biomasa splňovala několik podmínek. Musí být snadno dostupná ve velkém množství, levná a musí obsahovat velké množství sacharidů. Preferovány jsou jednoduché cukry, jako glukóza nebo laktóza, které však buď nejsou dostupné v dostatečně velkých množstvích, nebo je jejich cena poměrně vysoká. Ve skutečnosti je dnes fermentačním procesem možné získat 2,4 – 3,2 molu vodíku na mol glukózy. [17] Vyrobený plyn je směsí vodíku, oxidu uhličitého, metanu, oxidu uhelnatého, a proto je třeba, aby po samotné fermentaci následoval ještě krok separace vodíku. Tím získáme plyn požadované čistoty.

Hodnota pH

Co se týče pH, ideální hodnota se odvíjí od použitého substrátu a inokula. Různí autoři uvádějí v literatuře hodnoty v rozmezí pH 4 – 7. [14]

Teplota

Nejdůležitějším parametrem při tmavé fermentaci je provozní teplota. Bakterie produkující vodík jsou životaschopné od nízkých teplot (4 °C) do extrémně vysokých (106 °C), jak uvádí [15]. Při laboratorních experimentech se však nejčastěji používají teploty kolem 35, 55 a 70 °C. [14]

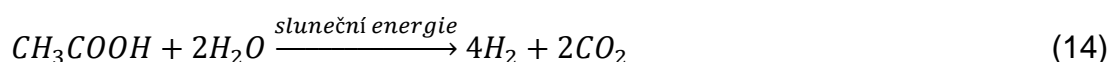
Parciální tlak vodíku

Významným faktorem při výrobě metodou tmavé fermentace je také parciální tlak vodíku. Vzhledem k tomu, že s rostoucím parciálním tlakem se produkce snižuje, je nutné vodíkovou koncentraci snižovat.

4.5 Fotofermentace

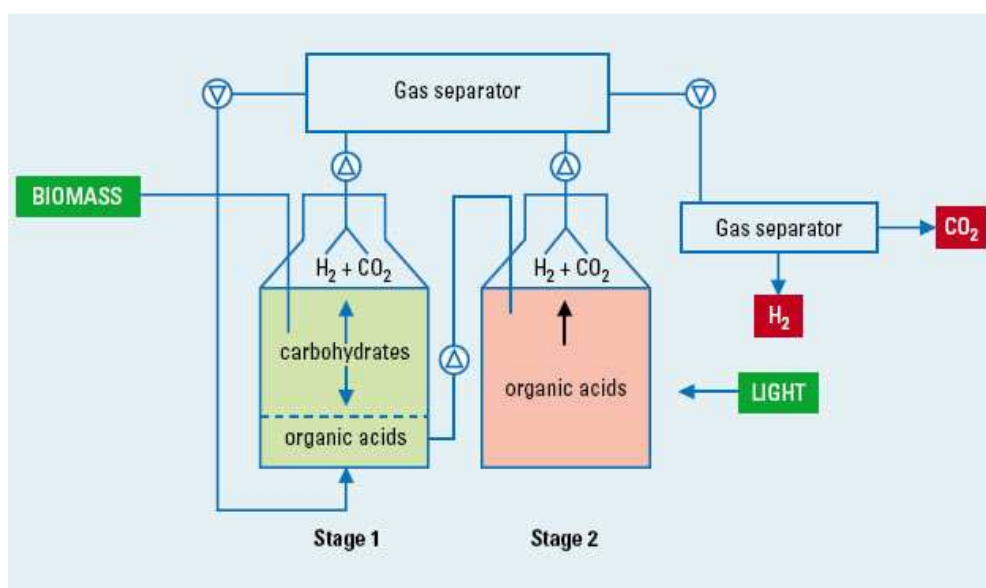
Fotofermentace je proces, při kterém jsou organické látky nebo biomasa přeměňovány na vodík a oxid uhličitý fotosyntetickými bakteriemi za současného působení solární energie. Probíhá za anaerobních podmínek a je ekonomicky výhodné jej kombinovat s výše zmíněnou tmavou fermentací, kde jedním z produktů je acetát. Ten lze následně použít jako výchozí látku právě při fotofermentaci.

Jednou ze skupin mikroorganismů schopných fotofermentace jsou purpurové bakterie, které za anaerobních podmínek využívají jednoduchých organických kyselin. Proces fotofermentace popisuje následující rovnice.



Výhoda bakterií spočívá v přizpůsobivých metabolických schopnostech. Mohou tak být použity v široké škále podmínek.

Na obr. 7 je znázorněno schéma postupu výroby vodíku metodou tzv. dvoustupňové fermentace. V první fázi je pomocí tmavé fermentace z organického substrátu produkován vodík. V druhé fázi je z produktů první reakce, mezi které patří acetát, získáván buď bioplyn, nebo fotofermentací vodík. [16] Následně lze využít i nerozložitelné zbytky biomasy, které je obvykle možno spalovat, tím je dosaženo zisku další energie, což celý proces ještě více zefektivní.



Obr. 7: Schéma produkce vodíku dvoustupňovou fermentací [16]

5 VÝPOČTOVÁ ČÁST

V této části práce budou provedeny zjednodušené výpočty energetické náročnosti vybraných metod výroby vodíku a jejich srovnání. Jedná se o výrobu parním reformingem, elektrolýzou vody a procesem tmavé fermentace. Pro větší přehlednost bude potřebná energie vždy vztažena na $1 m_N^3$ vyrobeného vodíku.

5.1 Parní reforming zemního plynu

Jak bylo popsáno v teoretické části, výroba vodíku parním reformingem sestává z několika navazujících procesů. Pro potřeby této práce bude energetická náročnost počítána pouze pro stupeň vlastní výroby v reformingové peci.

Zemní plyn bude představován metanem (zjednodušující předpoklad, ZP v současné době dodávaný do ČR obsahuje asi 96,5 % CH_4). [19]

Uvažujeme tedy zjednodušený model, kdy v reformingové peci probíhá pouze reformní reakce (1).

Voda, uvedená v rovnici, se přidává z technologických důvodů ve značném přebytku oproti stechiometrickému množství. Při dalších výpočtech je tedy poměr H_2O/CH_4 uvažován 2,5 mol/mol. Dále je počítáno s konverzí metanu $\alpha = 62\%$. Pro potřeby výpočtu jsou uvažovány následující teploty.

$T_1 = 300\text{ }^\circ\text{C}$ - teplota vstupní reakční směsi do reformingové pece

$T_2 = 800\text{ }^\circ\text{C}$ - teplota reakční směsi na výstupu z reformingové pece

Normální podmínky jsou charakterizovány následovně:

$$p_N = 101325\text{ Pa}$$

$$T_N = 273,15\text{ K}$$

Bilance, která bude počítána dále, je vztažena na množství $1 m_N^3$ vyrobeného vodíku. Přepočet na látkové množství vychází ze stavové rovnice ideálního plynu a je následující:

$$n_{H_2out} = \frac{p_N \cdot V}{R_m \cdot T_N} = \frac{101325 \cdot 1}{8,314 \cdot 273,5} = 44,618\text{ mol} \quad (15)$$

kde

$$R_m = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \quad \text{je univerzální plynová konstanta}$$

Množství metanu, které je třeba přivést do reaktoru, určíme ze stechiometrické rovnice (1) s přihlédnutím k zadanému stupni konverze:

$$n_{CH_4in} = \frac{n_{H_2out}}{\alpha \cdot \nu_{H_2out}}, \quad (16)$$

kde

$$\nu_{H_2out} \quad - \quad \text{stechiometrický koeficient vodíku na výstupu} \quad [-]$$

Určení množství vodní páry na vstupu

$$n_{H_2Oin} = 2,5 \cdot n_{CH_4in} \quad (17)$$

Celkové teplo, které je nutno dodat k výrobě 1 m_N^3 vodíku touto metodou, lze vypočítat jako součet reakčního tepla $Q_{reakce} [J]$ a tepla potřebného k ohřevu vstupní směsi $Q_{ohřev} [J]$.

$$Q_{celkové} = Q_{reakce} + Q_{ohřev} \quad (18)$$

Teplo potřebné na ohřev reakční směsi odpovídá součtu tepel potřebných k ohřevu jednotlivých složek a je dáno vztahem:

$$Q_{ohřev} = Q_{ohřevCH_4} + Q_{ohřevH_2O}, \quad (19)$$

kde

$$Q_{ohřevCH_4} \quad - \quad \text{teplo potřebné na ohřev metanu} \quad [J]$$

$$Q_{ohřevH_2O} \quad - \quad \text{teplo potřebné na ohřev vody, resp. vodní páry} \quad [J]$$

Teplo nutná k ohřevu metanu a vody jsou pak dána

$$Q_{ohřevCH_4} = n_{CH_4in} \cdot \bar{c}_{pCH_4} \cdot (T_2 - T_1) \quad (20)$$

$$Q_{ohřevH_2O} = n_{H_2Oin} \cdot \bar{c}_{pH_2O} \cdot (T_2 - T_1), \quad (21)$$

kde

$$n_{CH_4in} \quad - \quad \text{látkové množství metanu na vstupu} \quad [mol]$$

$$n_{H_2Oin} \quad - \quad \text{látkové množství vodní páry na vstupu} \quad [mol]$$

$$\bar{c}_{pCH_4} \quad - \quad \text{střední měrná tepelná kapacita metanu mezi teplotami} \\ T_1 \text{ a } T_2 \quad \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$$

$$\bar{c}_{pH_2O} \quad - \quad \text{střední měrná tepelná kapacita vody mezi teplotami} \\ T_1 \text{ a } T_2 \quad \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$$

$$T_1 \quad - \quad \text{teplota reakční směsi na vstupu do pece} \quad [K]$$

$$T_2 \quad - \quad \text{teplota reakční směsi na výstupu z pece} \quad [K]$$

Střední měrnou tepelnou kapacitu lze určit následovně

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p dT, \quad (22)$$

kde c_p je závislá na teplotě a tuto závislost lze vyjádřit následujícím rozvojem

$$c_{pi} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3, \quad (23)$$

kde konstanty A_i , B_i , C_i , D_i , je možno najít v literatuře a jsou uvedeny v tab. 3. Teplo potřebné k ohřevu reakční směsi na základě provedených výpočtů pak vychází:

$$Q_{ohřev} = 1,933 \text{ MJ}$$

Složka	$\Delta H_{\text{sluč}}$	$c_{pi} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3$ [kJ/kmol·K]			
	[kJ/mol]	A_i	B_i	C_i	D_i
CH ₄	-74,9	19,25	$5,213 \cdot 10^{-2}$	$1,197 \cdot 10^{-5}$	$-1,132 \cdot 10^{-8}$
H ₂ O	-242	32,243	$19,238 \cdot 10^{-4}$	$10,555 \cdot 10^{-6}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$
CO	-110,6	30,869	$-1,285 \cdot 10^{-2}$	$2,789 \cdot 10^{-5}$	$-1,272 \cdot 10^{-8}$
H ₂	0	27,143	$9,274 \cdot 10^{-3}$	$-1,381 \cdot 10^{-5}$	$7,645 \cdot 10^{-9}$

Tab. 3 Slučovací tepla a teplotní závislosti měrné tepelné kapacity pro rozsah teplot 25 – 900 °C [20]

Reakční teplo vypočteme dle rovnice:

$$Q_{\text{reakce}} = n_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot \alpha \cdot \Delta H_{r800} \quad (24)$$

kde

$$\Delta H_{r,800^\circ\text{C}} \quad - \quad \text{reakční entalpie pro teplotu } 800 \text{ °C} \quad [\text{J/mol}]$$

Reakční entalpii pro teplotu 800 °C ($\Delta H_{r,800^\circ\text{C}}$) je třeba přepočítat z reakční entalpie pro 25 °C ($\Delta H_{r,25^\circ\text{C}}$), pro kterou jsou známy hodnoty slučovacích entalpií ΔH_i^0 . Tuto reakční entalpii zjistíme z následující rovnice

$$\Delta H_{r,25^\circ\text{C}} = \Delta H_{\text{CO}}^0 \cdot \nu_{\text{COout}} + \Delta H_{\text{H}_2}^0 \cdot \nu_{\text{H}_2\text{out}} - (\Delta H_{\text{CH}_4}^0 \cdot \nu_{\text{CH}_4\text{in}} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot \nu_{\text{H}_2\text{Oin}}) \quad (25)$$

kde

ΔH_{CO}^0	-	standardní slučovací entalpie CO	[J/mol]
$\Delta H_{\text{H}_2}^0$	-	standardní slučovací entalpie H ₂	[J/mol]
$\Delta H_{\text{CH}_4}^0$	-	standardní slučovací entalpie CH ₄	[J/mol]
$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0$	-	standardní slučovací entalpie H ₂ O	[J/mol]
ν_{COout}	-	stechiometrický koeficient CO na výstupu	[-]
$\nu_{\text{H}_2\text{out}}$	-	stechiometrický koeficient H ₂ na výstupu	[-]
$\nu_{\text{CH}_4\text{in}}$	-	stechiometrický koeficient CH ₄ na vstupu	[-]
$\nu_{\text{H}_2\text{Oin}}$	-	stechiometrický koeficient H ₂ O na vstupu	[-]

Reakční entalpii $\Delta H_{r,800^\circ\text{C}}$ pak dostaneme výpočtem dle Kirchhoffova zákona

$$\Delta H_{r,800^\circ\text{C}} = \Delta H_{r,25^\circ\text{C}} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT, \quad (26)$$

kde

$$\Delta c_p = A' + B' \cdot T + C' \cdot T^2 + D' \cdot T^3, \quad (27)$$

kde

$$A' = \nu_{\text{H}_2\text{out}} \cdot A_{\text{H}_2} + \nu_{\text{COout}} \cdot A_{\text{CO}} - \nu_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot A_{\text{CH}_4} - \nu_{\text{H}_2\text{Oin}} \cdot A_{\text{H}_2\text{O}} \quad (28)$$

$$B' = \nu_{\text{H}_2\text{out}} \cdot B_{\text{H}_2} + \nu_{\text{COout}} \cdot B_{\text{CO}} - \nu_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot B_{\text{CH}_4} - \nu_{\text{H}_2\text{Oin}} \cdot B_{\text{H}_2\text{O}} \quad (29)$$

$$C' = \nu_{\text{H}_2\text{out}} \cdot C_{\text{H}_2} + \nu_{\text{COout}} \cdot C_{\text{CO}} - \nu_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot C_{\text{CH}_4} - \nu_{\text{H}_2\text{Oin}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (30)$$

$$D' = \nu_{\text{H}_2\text{out}} \cdot D_{\text{H}_2} + \nu_{\text{COout}} \cdot D_{\text{CO}} - \nu_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot D_{\text{CH}_4} - \nu_{\text{H}_2\text{Oin}} \cdot D_{\text{H}_2\text{O}} \quad (31)$$

V tuto chvíli již jsou známy všechny veličiny potřebné k výpočtu reakčního tepla

$$Q_{\text{reakce}} = 3,208 \text{ MJ}$$

Celkové teplo potřebné na výrobu 1 m_N^3 vodíku v našem modelovém případě vyšlo

$$Q_{\text{celkové}} = Q_{\text{reakce}} + Q_{\text{ohřev}} = 3,208 \cdot 10^6 + 1,933 \cdot 10^6 \quad (32)$$

$$Q_{\text{celkové}} = 5,141 \text{ MJ}$$

Pro srovnání s ostatními druhy výroby přepočítáno na kilowatthodiny dle poměru

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \text{ MJ} \quad (33)$$

potom vychází

$$Q_{\text{celkové}} = 1,428 \text{ kWh}$$

Vzhledem k tomu, že byl uvažován zjednodušený model procesu výroby, je třeba zdůraznit, že skutečná energetická náročnost je vyšší, než jaká byla vypočítána.

5.2 Elektrolýza vody

Na základě údajů, uvedených v literatuře, se v dnešní době spotřeba elektrické energie na výrobu 1 m^3 vodíku elektrolýzou vody pohybuje okolo 5,2 kWh, tedy přibližně 57 kWh/kg. [5]

5.3 Tmavá fermentace

Proces tmavé fermentace je založen na rozkladu organických látek pomocí mikroorganismů. Pro potřeby této práce byla jako substrát zvolena rýže. Za účelem zjednodušení bude vypočtená energie rovna pouze energii potřebné k ohřevu vstupního substrátu na teplotu, při které je z dostupné literatury známa výtěžnost vodíku. Zanedbány tak budou tepelné ztráty fermentoru a energie potřebná k míchání směsi.

Substrát	Maximální naměřený výtěžek [ml H ₂ /g _{VS}]	Předúprava	Teplota [°C]
Rýže	96	-	35

Tab. 4: Produkce výroby vodíku v anaerobním dávkovacím reaktoru [21]

Na základě hodnot z tab. 4 přepočteme teoretickou hmotnost rýže, potřebnou k výrobě 1 m_N^3 vodíku:

$$m_{\text{teor}} = 10,417 \text{ kg}$$

Protože ale sušina rýže neobsahuje pouze organické látky, ale podle [22] je jejich podíl v rýži 94,6 %, je třeba toto vzít v úvahu. Skutečná potřebná hmotnost sušiny je tedy:

$$m_{\text{suš}} = 11,011 \text{ kg}$$

Vstupní substrát bude složen z 10% sušiny a 90% vody z toho důvodu, aby prostředí bylo vhodné pro bakterie a aby bylo možné směs dobře promíchat. Celková hmotnost vsázky potřebná k výrobě 1 m³_N vodíku pak vychází:

$$m_{celk} = \frac{m_{suš}}{0,1} = 110,11 \text{ kg} \quad (34)$$

Pro výpočet tepla potřebného k ohřevu vsázky bude uvažována pro celou hmotnost vstupního substrátu stejná měrná tepelná kapacita, a to $c_{H_2O} = 4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$.

Vzhledem k tabulkové hodnotě teploty, při které je pro rýži spočítána produkce, a bereme-li v úvahu průměrnou roční teplotu vzduchu v České republice [23], bude pro výpočet tepla na ohřev počítáno s teplotami:

$T_1 = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ - teplota vsázky na vstupu do fermentoru

$T_2 = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ - teplota, při které byla laboratorně zjištěna výtěžnost procesu

Celkové teplo potřebné k ohřevu takového množství substrátu, aby bylo dosaženo produkce 1 m³_N vodíku vychází:

$$Q = m_{celková} \cdot c_{pH_2O} \cdot (T_2 - T_1) \quad (35)$$

$$Q = 11,507 \text{ MJ}$$

$$Q = 3,196 \text{ kWh}$$

5.4 Diskuse výsledků

Výše uvedené zjednodušené výpočty poskytly základní orientační přehled energetické náročnosti výroby vodíku třemi vybranými metodami. Přehledně jsou výsledky uvedeny v tab. 5.

Metoda výroby	Energie potřebná na výrobu 1 m ³ _N vodíku [kWh]
Parní reforming zemního plynu	1,4
Elektrolýza vody	5,2
Tmavá fermentace	3,2

Tab. 5: Srovnání energetické náročnosti vybraných metod výroby vodíku

Kompletní výpočty energetické náročnosti výroby metodou parního reformingu, provedené v programu Mathcad, jsou uvedeny v příloze.

6 ZÁVĚR

Ač se mohou výroba a použití vodíku na první pohled zdát jako ekologická záležitost a perspektivní alternativa fosilních paliv pro případ, že by v blízké době hrozil jejich nedostatek, je to pravda jen částečně. Z obr. 2 je zřejmé, že 96 % vodíku je dnes vyrobeno ze zemního plynu, uhlí a ropy – tedy z fosilních paliv. Zbývá 4 % připadají na elektrolýzu vody, biologické procesy výroby mají nepatrný podíl. V současnosti tedy nemůžeme říct, že by výroba, respektive použití vodíku bylo ekologické.

Co se týká biologických procesů, ty jsou dnes stále převážně ve stádiu laboratorních výzkumů a nejen v nejbližší době, ale ani v budoucnu nejspíš nebudou hrát nijak významnou roli v celosvětovém měřítku. Tento způsob výroby je třeba brát v úvahu zejména z hlediska ekologického, protože ekonomicky výhodným se může stát jen v místech, kde je přebytek biologicky rozložitelného odpadu, který dnes běžně bez užitku končí na skládkách, a tak zbytečně zatěžuje životní prostředí, a je proto výhodné jej likvidovat tímto způsobem. Otázkou ovšem zůstává, zda je výhodnější biologicky rozložitelný odpad zpracovávat na vodík, nebo klasickou a dnes běžně používanou technologií anaerobní fermentace na bioplyn obsahující metan.

V našich podmínkách lze v současnosti využívat širokou paletu odpadních surovin na bázi biomasy. Biologické procesy pro produkci vodíku jsou přijatelné z ekologického hlediska a zároveň energeticky méně náročné v porovnání s termochemickými a elektrochemickými procesy. Proces přímé biofotolýzy je málo účinný a vyžaduje pro produkci vodíku značné plochy a dostatek světla. Naopak perspektivním procesem výroby vodíku se jeví tmavá anaerobní fermentace. Vykazuje účinnost 60 – 80 % [6], která je srovnatelná s nejpoužívanějšími konvenčními metodami.

Výpočtová část byla zaměřena na srovnání energetické náročnosti výroby metodami parního reformingu a tmavé fermentace, ke kterým byla pro srovnání přidána hodnota náročnosti výroby elektrolýzou vody. Přestože bylo pro potřeby této práce počítáno se značnými zjednodušeními, výsledky ukazují, že při použití rýže jako substrátu při výrobě vodíku tmavou fermentací, je tato metoda více než dvakrát energeticky náročnější, oproti dnes nejpoužívanější metodě – parnímu reformingu. Ještě vyšší je náročnost elektrolýzy vody, což je jednak dáno tím, že byla pro porovnání brána skutečná hodnota potřebné energie, ale v úvahu je třeba brát také fakt, že z hlediska kvality vyrobeného plynu je jednoznačně nejlepší metodou. Vyrobený vodíkový plyn je vysoce čistý a pro většinu aplikací není tak potřeba žádných dalších reakcí na jeho dočišťování.

Potenciál vodíku vidím převážně v oblasti energetiky, kde může podobně jako přečerpávací vodní elektrárny, sloužit k akumulaci přebytečné energie. V období mimošpičkového odběru lze z přebytku elektřiny elektrolýzou vyrábět vodík, v období špičkového odběru jej pak zpětně převádět na elektrickou energii. Obdobně lze elektrolýzu využít také k regulaci fotovoltaických či větrných elektráren, jejichž výroba elektrické energie je poznamenána nerovnoměrností způsobenou nestálými přírodními podmínkami. Vodíkové technologie tedy mohou sloužit k uskladnění energie vyrobené z obnovitelných zdrojů o nestálém výkonu přímo v místě výroby. Takto získaný vodík lze poté využít dle lokálních podmínek buď jako palivo pro

dopravu nebo pro opětovnou výrobu elektřiny, například ve stacionárních palivových článcích nebo motorech.

Mimo uvedené možnosti existuje celá řada dalších způsobů výroby vodíku, přičemž preference toho kterého způsobu plyne z lokální dostupnosti surovin, energie, poptávky a především z investičních a provozních nákladů více než z celkové účinnosti procesu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Ropný zlom – úvodní informace* [online]. Energy Bulletin. Zveřejněno dne: 17. 1. 2008. [cit. 28. prosince 2010]. Dostupné z <<http://www.energybulletin.cz/>>
- [2] Váša, I., *Vývoj vodíkových technologií a příprava vodíkové platformy v ČR* [online]. Svaz chemického průmyslu ČR. Zveřejněno dne: 12. 12. 2006, [cit. 28. prosince 2010]. Dostupné z <www.schp.cz/html/downloaddoc.php?id=1568&PHPSESSID=>
- [3] Dlouhý, P., Janík, L., *Vodíkové hospodářství* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Zveřejněno dne: 25. 1. 2007, [cit. 28. prosince 2010]. Dostupné z <<http://www.hytep.cz/?loc=article&id=3>>
- [4] *TriHyBus: Technologie* [online]. TriHyBus: Vodíkový autobus s palivovými články. Zveřejněno dne: 25. 1. 2007. [cit. 28. prosince 2010]. Dostupné z <<http://www.h2bus.cz/technologie>>
- [5] Doucek, A., Janík, L., Tenkrát, D., Dlouhý, P.: *Využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie* [online]. [cit. 4. ledna 2010]. Chemagazín, 2010, č.3, roč. 20. Dostupné z <http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX3_cl1.pdf>
- [6] Bičáková, O.: *Možnosti výroby vodíku biologickými procesy* [online]. [cit. 13. ledna 2011]. Paliva 2, 2010, s. 103-112. Dostupné z: <<http://paliva.vscht.cz/data/clanky>>
- [7] *Výroba vodíku parním reformováním*. Petroleum.cz, [online], [cit. 28. února 2011]. Dostupné z <<http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>>
- [8] *Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku* [online]. Zveřejněno dne: 28. 1. 2008. [cit. 13. ledna 2011]. Dostupné z <http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku-p6d/tec_technika.asp?c=A080127_234744_tec_technika_vse>
- [9] Janík, L., Doucek, A., Dlouhý, P.: *Strategická výzkumná agenda vodíkových technologií* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Zveřejněno dne: 1. 2. 2010. [cit. 28. prosince 2010]. Dostupné z <http://www.hytep.cz/data/docs/SVA_HYTEP.pdf>
- [10] Somolová, M., Dlouhý, P.: *Výroba vodíku* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Zveřejněno dne: 1. 2. 2010. [cit. 17. prosince 2010]. Dostupné z <<http://www.hytep.cz/?loc=article&id=6>>
- [11] Straka, F., Dohányos, M., Zábranská, J., Jeníček, P., Dědek, J., Malijevký, A., Novák, J., Oldřich, J. and Kunčarová, M., *Bioplyn: příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů*. 2006, 2. vyd. ISBN: 80-7328-090-6.

- [12] Kuglerová, J.: *Chemický vzdělávací portál* [online]. [cit. 10. května 2011]. Dostupné z <http://chemie.gfxs.cz/index.php?pg=prvek&prvek_id=1>
- [13] Brandejská, E., Prokeš, O., Tenkrát, D.: *Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů*, 2006 [online], [cit. 1. ledna. 2011]. Dostupné z: <http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/08-Brandejska.pdf>
- [14] Houdková, L., *První výsledky laboratorní výroby vodíku z biomasy*, 2011, Brno, Vysoké učení technické v Brně.
- [15] Karlsson, A., Vallin, L. and Ejlertsson, J.: *Effects of temperature, hydraulic retention time and hydrogen extraction rate on hydrogen production from the fermentation of food industry residues and manure*, Int. J. Hydrogen Energy, 2008, 33, 953-962.
- [16] Doucek, A.: *Výroba vodíku z biomasy* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Zveřejněno dne: 4. 2. 2008. [cit. 28. prosince 2010]. Dostupné z <<http://www.hytep.cz/?loc=article&id=17>>
- [17] Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y.: *An overview of hydrogen production technologies*, Catalysis today, 2008, 139, 244-260.
- [18] *Bioplynové stanice*. Tenza [online], 2011, [cit. 16. dubna. 2011]. Dostupné z <<http://www.tenza.cz/cz/aktivity/provadeni-staveb/ekologicke-stavby/bioplynove-stanice/>>
- [19] *Zemní plyn*. Česká plynárenská unie [online], 2011, [cit. 16. dubna. 2011]. Dostupné z: <<http://www.cpu.cz/zemni-plyn>>
- [20] Babinec, F., *Aplikovaná fyzikální chemie*. 1. vyd. Brno: VUT Brno, 1991, 200 s. ISBN 80-214-0367-5
- [21] Guo, X. M., Trably, E., Latrille, E., Carrere, H., Steyer, J.-P.: Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. International journal of hydrogen energy 35, 2010, 10660-10673.
- [22] *Phyllis, database for biomass and waste*, [online]. Energy research Centre of Netherlands, [cit. 10. května. 2011]. Dostupné z <<http://www.ecn.nl/phyllis/>>
- [23] Průměrná roční teplota vzduchu za období 1961-1990. Český hydrometeorologický ústav [online], [cit. 19. prosince 2010]. Dostupné z <<http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/meteo/ok/images/t6190.gif>>
- [24] Šulc, R. Soustavy s chemickou reakcí, [online], 2008, [cit. 28. prosince 2010]. Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT v Praze. Dostupné z <http://www.fsid.cvut.cz/cz/u218/PEDAGOG/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/CH_predn09-Schr2.pdf>

- [25] Mužík, O., Slejška, A.: Možnosti využití anaerobní fermentace pro zpracování zbytkové biomasy. *Biom.cz* [online]. Zveřejněno dne: 14. 7. 2003, [cit. 25. února 2011]. Dostupné z: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/moznosti-vyuziti-anaerobni-fermentace-pro-zpracovani-zbytkove-biomasy>>
- [26] Weger, J.: *Biomasa jako zdroj energie*. *Biom.cz* [online]. Zveřejněno dne: 2. 2. 2009, [cit. 25. února 2011]. Dostupné z: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-jako-zdroj-energie>>
- [27] Hydrogen Production – Steam Methane Reforming, [online]. New York State Energy Research and Development Authority, [cit. 25. února 2011]. Dostupné z <<http://www.getenergysmart.org/files/hydrogeneducation/6hydrogenproductionsteammethanereforming.pdf>>
- [28] Harai, E., Kapas, A., Lanyi, S., Abraham, B., Nagy, I., Muntean, O.: Biohydrogen production by photofermentation of lactic acid using *thiocapsa roseopersicina*, [online], 2010, [cit. 25. února 2011]. Dostupné z <http://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs/arhiva/full3349.pdf>

PŘÍLOHY

Příloha č. 1: Výpočet energetické náročnosti výroby 1 Nm³ vodíku metodou parního reformování zemního plynu

Výpočet energetické náročnosti výroby 1 Nm³ vodíku metodou parního reformování zemního plynu

Reakce probíhá dle rovnice: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$

Stechiometrické koeficienty

$$\nu_{H_2out} := 3 \quad \nu_{COout} := 1 \quad \nu_{CH_4in} := 1 \quad \nu_{H_2Oin} := 1$$

Předpoklady:

Přebytek H₂O ku CH₄ = 2,5 mol/mol

Stupeň konverze: $\alpha := 0.62$

Normální podmínky

$$p_N := 101325 \text{ Pa}$$

$$T_N := 273.15 \text{ K}$$

$$V_N := 1 \text{ m}^3$$

$$R_m := 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$n := \frac{p_N \cdot V_N}{R_m \cdot T_N} \quad n = 44.618 \text{ mol}$$

Výstupní množství H₂

$$n_{H_2out} := 44.618 \text{ mol}$$

Vstupní množství CH₄

$$n_{CH_4in} := \frac{n_{H_2out}}{\alpha \cdot \nu_{H_2out}} \quad n_{CH_4in} = 23.988 \text{ mol}$$

Vstupní množství H₂O

$$n_{H_2Oin} := 2.5 \cdot n_{CH_4in} \quad n_{H_2Oin} = 59.97 \text{ mol}$$

Výstupní množství CO

$$n_{COout} := n_{CH_4in} \cdot \alpha \quad n_{COout} = 14.873 \text{ mol}$$

Výstupní množství H₂O

$$n_{H_2Oout} := n_{H_2Oin} - \alpha \cdot n_{CH_4in} \quad n_{H_2Oout} = 45.098 \text{ mol}$$

Výstupní množství CH₄

$$n_{CH_4out} := n_{CH_4in} \cdot (1 - \alpha) \quad n_{CH_4out} = 9.116 \text{ mol}$$

Výpočet tepla potřebného na ohřev

$T_1 := 573.15 \text{ K}$ teplota reakční směsi na vstupu do reformingové pece

$T_2 := 1073.15 \text{ K}$ teplota reakční směsi na výstupu z pece

Celkové teplo potřebné k ohřevu směsi lze získat součtem tepel na ohřev metanu a vody

$$Q_{\text{ohřev}} = Q_{\text{ohřCH}_4} + Q_{\text{ohřH}_2\text{O}}$$

K určení střední měrné tepelné kapacity metanu a vody je třeba použít konstanty A, B, C, D, které lze najít v literatuře.

$$\begin{array}{llll} A_{\text{CH}_4} := 19.25 & A_{\text{H}_2\text{O}} := 32.243 & A_{\text{CO}} := 30.869 & A_{\text{H}_2} := 27.143 \\ B_{\text{CH}_4} := 5.213 \cdot 10^{-2} & B_{\text{H}_2\text{O}} := 19.238 \cdot 10^{-4} & B_{\text{CO}} := -1.285 \cdot 10^{-2} & B_{\text{H}_2} := 9.274 \cdot 10^{-3} \\ C_{\text{CH}_4} := 1.197 \cdot 10^{-5} & C_{\text{H}_2\text{O}} := 10.555 \cdot 10^{-6} & C_{\text{CO}} := 2.789 \cdot 10^{-5} & C_{\text{H}_2} := -1.381 \cdot 10^{-5} \\ D_{\text{CH}_4} := -1.132 \cdot 10^{-8} & D_{\text{H}_2\text{O}} := -3.596 \cdot 10^{-9} & D_{\text{CO}} := -1.272 \cdot 10^{-8} & D_{\text{H}_2} := 7.645 \cdot 10^{-9} \end{array}$$

Střední měrné tepelné kapacity se vypočítají následovně:

$$c_{p\text{CH}_4} := \frac{\int_{T_1}^{T_2} A_{\text{CH}_4} + B_{\text{CH}_4} T + C_{\text{CH}_4} T^2 + D_{\text{CH}_4} T^3 dT}{T_2 - T_1}$$

$$c_{p\text{CH}_4} = 63.625 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$c_{p\text{H}_2\text{O}} := \frac{\int_{T_1}^{T_2} A_{\text{H}_2\text{O}} + B_{\text{H}_2\text{O}} T + C_{\text{H}_2\text{O}} T^2 + D_{\text{H}_2\text{O}} T^3 dT}{T_2 - T_1}$$

$$c_{p\text{H}_2\text{O}} = 39.008 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Ze známých veličin je nyní možné spočítat celkové teplo potřebné k ohřevu reakční směsi

$$Q_{\text{ohřev}} := n_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot c_{p\text{CH}_4} (T_2 - T_1) + n_{\text{H}_2\text{Oin}} \cdot c_{p\text{H}_2\text{O}} (T_2 - T_1)$$

$$Q_{\text{ohřev}} = 1932772.15 \text{ J}$$

Výpočet reakčního tepla

Pro výpočet reakčního tepla je nutné nejdříve znát slučovací entalpie všech reagujících látek

Slučovací entalpie

$$\Delta H_{\text{sluč.CH}_4} := -74900 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \Delta H_{\text{sluč.CO}} := -110600 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{sluč.H}_2\text{O}} := -242000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \Delta H_{\text{sluč.H}_2} := 0 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Dále je nutné vypočítat reakční entalpii pro 25°C:

$$\Delta H_{r25} := \Delta H_{\text{sluč.CO}} \cdot \nu_{\text{COout}} + \Delta H_{\text{sluč.H}_2} \cdot \nu_{\text{H}_2\text{out}} - (\Delta H_{\text{sluč.CH}_4} \cdot \nu_{\text{CH}_4\text{in}} + \Delta H_{\text{sluč.H}_2\text{O}} \cdot \nu_{\text{H}_2\text{Oin}})$$

$$\Delta H_{r25} = 206300 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Protože ale reakce probíhá při teplotě 800°C, je nutné přepočítat reakční entalpii pro tuto teplotu

$$A' := \nu_{\text{H}_2\text{out}} \cdot A_{\text{H}_2} + \nu_{\text{COout}} \cdot A_{\text{CO}} - \nu_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot A_{\text{CH}_4} - \nu_{\text{H}_2\text{Oin}} \cdot A_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$B' := \nu_{\text{H}_2\text{out}} \cdot B_{\text{H}_2} + \nu_{\text{COout}} \cdot B_{\text{CO}} - \nu_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot B_{\text{CH}_4} - \nu_{\text{H}_2\text{Oin}} \cdot B_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$C' := \nu_{\text{H}_2\text{out}} \cdot C_{\text{H}_2} + \nu_{\text{COout}} \cdot C_{\text{CO}} - \nu_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot C_{\text{CH}_4} - \nu_{\text{H}_2\text{Oin}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$D' := \nu_{\text{H}_2\text{out}} \cdot D_{\text{H}_2} + \nu_{\text{COout}} \cdot D_{\text{CO}} - \nu_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot D_{\text{CH}_4} - \nu_{\text{H}_2\text{Oin}} \cdot D_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta H_{r800} := \Delta H_{r25} + \int_{T_1}^{T_2} (A' + B' \cdot T + C' \cdot T^2 + D' \cdot T^3) dT$$

$$\Delta H_{r800} = 215678.164 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Reakční teplo se na závěr vypočítá z následující rovnice:

$$Q_{\text{reakce}} := n_{\text{CH}_4\text{in}} \cdot \alpha \cdot \Delta H_{r800}$$

$$Q_{\text{reakce}} = 3.208 \times 10^6 \text{ J}$$

Celkové teplo potřebné na výrobu 1Nm³ vodíku se v tomto modelovém případě zjistí sečtením tepla potřebného k ohřevu směsi a reakčního tepla:

$$Q_{\text{celk}} := Q_{\text{ohřev}} + Q_{\text{reakce}}$$

$$Q_{\text{celk}} = 5.14048 \times 10^6 \text{ J}$$

Na závěr pro lepší srovnávání přepočítáno na kWh:

$$1 \text{ J} = 2,778 \cdot 10^{-7} \text{ kWh}$$

$$Q_{\text{celk}} \cdot 2,778 \cdot 10^{-7} = 1.428 \text{ kWh}$$