

ZÍSKÁVÁNÍ VODÍKU Z OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

Eva Brandejská, Ondřej Prokeš, Daniel Tenkrát

Příspěvek je věnován výrobě vodíku s důrazem na obnovitelné zdroje. Fosilní zdroje energie sice poskytují dostatečné množství vodíku, ale cílem je právě v budoucnu eliminovat závislost lidstva na fosilních energetických zdrojích (uhlí, ropa, zemní plyn). Z tohoto důvodu se obracíme právě na obnovitelné zdroje surovin, které poskytují dostatečně velkou základnu pro získání vodíku. Většina uvedených metod v příspěvku je stále ve fázi vývoje a výzkumu. Proto cena takto vyrobeného vodíku je stále vysoká a několikanásobně převyšuje cenu ostatních nosičů energie.

Klíčová slova: metody výroby vodíku

ÚVOD

Díky zvýšení počtu lidí v populaci a rapidnímu ekonomickému růstu některých zemí světa se stále zvyšují nároky na množství energie. Očekává se, že těžba fosilních paliv (zejména ropy a zemního plynu) klesne a jejich ceny porostou. Z hlediska udržitelného rozvoje je třeba více pozornosti zaměřit na alternativní zdroje energie, zvláště pak zdroje obnovitelné. Jako velmi perspektivní se ukazuje využití vodíku. Vodíku je proto v dnešní době věnována velmi výrazná pozornost. Stává se předmětem zájmu mnoha koncernů a světových společností.

Spotřeba vodíku stále vzrůstá, během několika příštích let se očekává nárůst až o 10 % ročně. V současné době je roční spotřeba vodíku téměř 50 mld tun. Z toho 73 % připadá na chemickou výrobu amoniaku a methanolu. Více než 24 % je využito v rafinérském průmyslu, kde je vodík používán k odstranění síry z produktů v procesu hydrodesulfurizace a při hydrokrakování. Díky rostoucímu tlaku na ochranu životního prostředí, roste i tento podíl spotřeby. Menší část vodíku je využívána i v dalších odvětvích průmyslu např. v metalurgickém, elektronickém, farmaceutickém a potravinářském průmyslu.

V posledních letech roste zájem o vodík i v automobilovém průmyslu, kde slouží jako nosič energie, zejména ve spojení s palivovými články nebo k modifikaci spalovacích procesů. V budoucnu se počítá s využitím vodíku také jako pohonu do mobilních zařízení, jako jsou notebooky, mobilní telefony apod., ale také k výrobě tepla a elektrické energie.

Předností vodíku je mnoho. Vodík je nejrozšířenějším prvkem na Zemi, je vázán v mnoha sloučeninách, neomezené množství je ho obsaženo ve vodě, je také základem veškerých organických látek, a především je obsažen ve všech uhlovodíkových palivech, která se používají. Vodík má vysokou hustotu energie (vztaženo na jednotku hmotnosti) a dá se transportovat i skladovat. Při použití vodíku jako paliva je jeho hlavní výhodou čistota spalování. Pokud se vodík použije v motorech s vnitřním spalováním nebo v palivových článcích, vznikne tepelná, mechanická či elektrická energie a neškodný produkt – voda. Nevznikne odpadní CO₂ ani další složky, které jsou průvodním jevem při spalování jakéhokoli tuhého, kapalného nebo plynného uhlovodíkového paliva. CO₂ je hlavní složkou skleníkových plynů a vodíková energetika by především měla omezit jejich tvorbu.

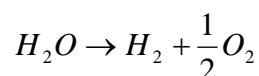
Problémem zůstávají oxidy dusíku vznikající ve spalovacím prostoru vodíkového motoru. Jejich množství závisí na přebytku kyslíku, teplotě, tlaku a době zdržení spalin při vysokých teplotách ve spalovacím prostoru.

VÝROBA VODÍKU

V současné době se zhruba 90 % vodíku vyrábí parním reformingem. Důvodem je vysoká efektivita procesu a nízké provozní a výrobní náklady. Nejčastější surovinou pro parní reforming je zemní plyn. Dalším postupem výroby vodíku je proces parciální oxidace ropných frakcí. Vodík je možné vyrábět také z uhlí nebo koksů procesem zplyňování.

Elektrolýza vody

Jednodušší a účinnější metodou je elektrolýza vody. Je to proces, kdy je voda pomocí dodané elektrické energie štěpena na vodík a kyslík podle následující reakce



Požadovaná elektrická energie je závislá na reakční entalpii, reakční entropii a na teplotě. Literatura uvádí 1,229 V jako ideální napětí potřebné pro (vratné) štěpení. Teplo je také nezbytné pro účinnost elektrolyzéro. Je-li energie dodávaná v elektrické formě, je nutné zvýšit teoretický potenciál o 0,252 V. Probíhá-li na elektrodách reakční mechanismus nevratně, rozkladné napětí musí být vždy větší. Přebytek napětí by měl být minimalizován, aby byl elektrolyzér co nejučinnější. Typické napětí článku je od 1,85 do 2,05 V.

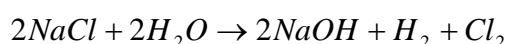
Princip elektrolýzy je následující: dvě molekuly vody jsou redukovány na katodě na jednu molekulu vodíku a dva hydroxylové ionty. Následně ionty migrují podle toku elektrického pole k propustné membráně na anodu, kde jsou vypuštěny jako ½ molekuly kyslíku a jedna molekula vody. Kyslík a vodík odcházejí z elektrod jako plyny.

Účinnost procesu je obvykle vysoká (kolem 85 %) a je možné ji zvýšit přidávkem elektrolytu (např. soli), který zvýší vodivost vody. Ve srovnání s ostatními metodami výroby vodíku je elektrolýza nákladnější technologií, její cena je závislá na dostupnosti levného zdroje energie.

Průmyslová výroba upřednostňuje alkalické roztoky, nejčastěji 25 % roztok KOH, protože umožňují snadnější kontrolu koroze a jsou levnější. Tento proces je technologicky vyspělý už několik desetiletí.

Chloralkalická elektrolýza vody je komerčně prováděna pouze ve velkém měřítku, vodík zde vzniká jako vedlejší produkt při výrobě chloru a je často spotřebováván jako zdroj energie v závodě, kde byl vyroben.

Roztok soli a vody je elektrolyticky rozložen na vodu, hydroxid sodný (na katodě) a chlór (na anodě) podle rovnice



Stejným procesem, při kterém vzniká vodík jako vedlejší produkt, probíhá i při rozkladu HCl nebo HF.

Další alternativou je vysokotlaká elektrolýza. Výroba kyslíku a vodíku při tlaku od 0,6 do 20 MPa má několik výhod (menší výrobní zařízení, snížení spotřeby elektrické energie až o 20 %, snížení ztráty napětí apod.). Pro pozdější skladování vysokotlakého vodíku, není potřeba první pístová komprese. Hlavní nevýhodou je cenově nákladná konstrukce tlakového zařízení.

Elektrolýza vody s použitím pevného elektrolytu je považována za velmi nadějnou metodu, protože může pracovat s vysokou proudovou hustotou díky velkému snížení objemu v porovnání s KOH elektrolytem. Proces je založený na využití protonově vodivé membrány ze sulfonových kyselin (např. Nafion) s tloušťkou desetiný milimetru, která působí jako kyselina a zároveň jako dělicí stěna. V těchto elektrolyzerech se používá pouze čistá voda. Systém má několik výhod, elektrolytický článek je pevnější, konstrukce a činnost elektrolyzéro je jednoduchá a nejsou zde žádné problémy s korozi.

Fotoelektrochemické metody získávání vodíku

Fotoelektrochemický (PEC) systém je založený na kombinaci využití sluneční energie ve fotovoltaickém článku a elektrolyzy vody.

Fotovoltaický systém je založený na principu, který umožňuje přímou přeměnu energie slunečního záření na energii elektrickou pomocí fotoelektrického jevu.

Aby PV článek sloužil jako zdroj proudu, musí v něm nastat rozdělení elektronů a děr. Fotovoltaický článek není homogenní polovodič, ale skládá se z části mající elektronovou vodivost (materiál typu n , například křemík s příměsí fosforu) a části mající děrovou vodivost (materiál typu p , například křemík s příměsí boru).

Při fotoefektu, který se odehrává na p - n přechodu, působí na fotonem vybuzený elektron i na místo, které po něm zůstane, elektrické pole a částice se pohybují k elektricky opačně nabitému prostředí a začne probíhat elektrický proud, úměrný počtu absorbovaných elektrických kvant. Mezi oběma částmi polovodiče naměříme elektrické napětí, které však je velmi malé, většinou méně než 1 V. Z toho důvodu se fotovoltaické články řadí za sebou do větších souborů. Výkon solárního článku se vypočítá jako součin proudu a napětí a závisí na různých vlivech, jako například intenzitě ozáření, teplotě článku a spektru světla. Typické solární články o velikosti 10 x 10 cm vytvářejí proud o velikosti 3 - 6 A při napětí 0,5 V dosahují výkonu 1,5 - 3 W.

Jako materiál fotovoltaických článků se nejčastěji využívají následující tři typy. Křemík (Si) - dnes nejvíce používaný materiál pro výrobu solárních článků. V podstatě se dělí na dva druhy - polykrystalický křemík - vhodný pro menší výkony, hlavní výhodou je snadná dostupnost, poměrně dobrá účinnost i při nižších hladinách osvětlení a monokrystalický křemík - vhodný pro větší výkony, při dostatečném osvětlení vyšší mají články účinnost než při použití polykrystalického křemíku. Článek z monokrystalického křemíku o ploše 100 cm² je schopen dodávat proud 3 až 4 A. Čistý křemík je však velmi drahý, což právě způsobuje výsledné vysoké ceny článků. Naopak levnější méně čistý křemík má zase nevhodné vlastnosti a hlavně výrazně nižší účinnost přeměny záření na elektrickou energii. V současné době se již objevili postupy, jak i špinavý křemík v solárních článcích využít.

Arsenid galia (GaAs, příp. GaAs/Ge) - Hlavní výhodou je vyšší účinnost – 20 %, větší odolnost proti kosmickému (tvrdému) záření a schopnost pracovat bez snížení efektivity i při teplotách nad 100 °C. Mezi nevýhody patří mnohem vyšší cena a větší hustota GaAs oproti krystalickému křemíku.

Sulfid kademnatý (CdS) - články tvořené přechodem Cu₂S a CdS - dosahují účinnosti 10 %. Jejich výhodou je malá hmotnost, díky čemu se používaly při kosmických aplikacích. Nevýhodou je malá stabilita těchto článků a dnes se již nepoužívají. Pokročilejší variantou tohoto historicky nejstaršího typu článků jsou kombinace sulfidu kademnatého s teluridem kademnatým (systém CdS - CdTe) - články vyhovují jen pro napájení zařízení s malým příkonem a proto se nevyužívají v energetice.

Mimo uvedené "klasické" struktury a materiály se již objevují technologie tzv. Thin-film solárních článků, ty by měli v budoucnu zastínit všechny dosud používané typy, ale zatím se vědci a technici stále ještě potýkají s nízkou odolností a životností. Jejich výroba by zatím byla několikanásobně dražší než u klasických solárních článků, což je pro komerční firmy zatím nevhodné.

Fotoelektrochemický (PEC) systém je složený z fotovoltaického článku a Pt elektrody, které jsou ponořeny v roztoku elektrolytu. Polovodič absorbuje sluneční energii, vytváří směr a řídí elektrolytickou reakci s produkcí vodíku na polovodičové elektrodě a kyslíku na kovové elektrodě. Pro takový průběh je potřeba pásmový odstup mezi 1,6 – 2,2 eV a hranice pásma musí překrývat redoxní potenciál vody.

Pro přímý PEC rozklad vody je třeba několik klíčových kritérií, PV článek musí vyrábět dostatečné napětí ke štěpení vody, musí být stabilní v roztoku elektrolytu a jeho povrch musí odolávat korozi, redukovat energii v případě přepětí a náboj se musí rychle přemístit z povrchu elektrody do vody.

Vhodné materiály pro PEC systém jsou nitridy galia, které jsou dražší, ale chemicky stabilní a mají vysokou účinnost. Amorfni křemík je méně nákladnou variantou, ale při jeho používání se objevily problémy s jeho stabilitou v roztoku a korozní odolností. Další možností je využít měď-galium-indium diselenidu. Fotoelektrochemický systém pracuje s účinností okolo 10 %.

Získávání vodíku z biomasy

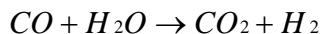
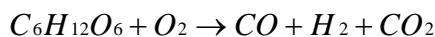
Dalším obnovitelným zdrojem s velkým potenciálem je biomasa, ze které lze vodík získat termickou (zplyňování, pyrolýza) i biologickou (fermentace, anaerobní a metabolické procesy) cestou.

Zplyňování biomasy

Pro zplynění biomasy jsou v současné době používány mnoho technologií. Jednou ze základních metod je zplyňování v generátorech s pevným ložem. Tento způsob je méně investičně náročný, avšak je použitelná jen pro malé tepelné výkony. Zplyňování probíhá při nižších teplotách (kolem 500 °C) a za atmosférického tlaku ve vrstvě biomasy. Vzduch jako okysličovací médium proudí buď v souproudu (směr dolů) nebo v protiproudu (směrem nahoru) vzhledem k postupnému pohybu zplyňovaného biopaliva. Popelové zbytky se odvádějí ze spodní části reaktoru. Nevýhodou tohoto systému je značná tvorba dehtových látek, fenolů apod., jejichž odstranění představuje největším problémem:

Při zplyňování ve fluidních generátorech probíhá zplyňovací proces při teplotách 850 až 950 °C a to při atmosférickém tlaku, nebo v tlakových generátorech při tlaku 1,5 až 2,5 MPa.

Oba způsoby mají své výhody a nevýhody. Tlakové zplyňování biomasy vycházelo bezprostředně z vývoje zplyňovacích technologií uhlí, v nichž byly z mnoha důvodů používány výlučně tlakové generátory. Obecně menší jednotkové výkony zařízení s biomasou a její specifické vlastnosti vedou k tomu, že v současné době je dáována přednost systémům s atmosférickým zplyňováním. Zplyňování probíhá podle následujících reakce, která je doplněna konverzí CO.

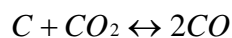
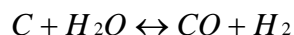
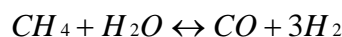


Pyrolýza

Pyrolýza je fyzikálně – chemický děj, při kterém probíhá rozklad organických materiálů za nepřístupu médií obsahujících kyslík. Podstatou pyrolýzy je ohřev materiálu nad mez termické stability přítomných organických sloučenin, což vede k jejich štěpení až na stálé nízkomolekulární produkty a tuhý zbytek. Z technologického hlediska lze pyrolýzní procesy dále rozdělit dle dosažované teploty na nízkoteplotní (< 500 °C), středněteplotní (500 – 800 °C), vysokoteplotní (> 800 °C).

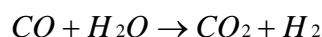
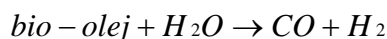
V závislosti na dosažené teplotě, lze při pyrolytickém procesu pozorovat řadu dějů, které je možné pro jednoduchost rozdělit do 3 teplotních intervalů. V oblasti teplot do 200 °C dochází k sušení a tvorbě vodní páry fyzikálním odštěpením vody. Tyto procesy jsou silně endotermické. V rozmezí teplot 200 až 500 °C probíhá karbonizace. Zde nastává ve značné míře odštěpení bočních řetězců z vysokomolekulárních organických látek a přeměna makromolekulárních struktur na plynné a kapalně organické produkty a pevný pyrolyzní zbytek. Ve fázi tvorby plynu v oblasti teplot 500 až 1200 °C jsou primární produkty vzniklé karbonizací dále štěpeny a transformovány. Přitom jak z pevného pyrolyzního zbytku, tak i z kapalných organických látek vznikají stabilní plyny, jako je H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂S a H₂O.

Příklad některých reakcí probíhající při pyrolýze (všechny uvedené reakce jsou endotermní):



Rychlá pyrolýza

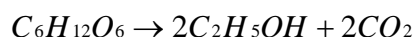
Rychlá pyrolýza je v současné době považována za jeden z vysoce progresivních procesů ve skupině technologií, které mění biomasu ve formě dřeva a jiných odpadních materiálů na produkty vyšší energetické úrovně, jako jsou plyny, kapaliny a pevné látky. Správný průběh pyrolýzního procesu je dán extrémně rychlým přívodem tepla do suroviny, udržováním potřebné teploty, krátkou dobou pobytu par v reakční zóně a co nejrychlejším ochlazením vzniklého produktu. Primárním energetickým produktem je kapalina - bio-olej, kterou lze snadno skladovat, přepravovat, ale také využívat jako obnovitelný zdroj vodíku. Proces výroby vodíku parním reformingem oleje probíhá při teplotě 750 – 850 °C s použitím Ni nebo Ni – Al katalyzátorů a lze ho popsat následujícími reakcemi:



Biologické způsoby výroby vodíku

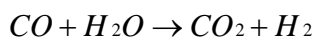
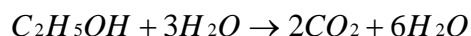
Vodík lze vyrábět parním reformingem z ethanolu, který je produktem fermentace biomasy.

Fermentace (kvašení) je přeměna látky za účasti enzymů mikroorganismů (působících jako katalyzátory), při němž probíhají v důsledku metabolické aktivity mikroorganismů chemické přeměny organických látek, obvykle sacharidů a vznikají látky energeticky chudší (ethanol a oxid uhličitý). Nejvhodnější surovinou jsou např. brambory nebo cukrová třtina. Kvasný proces probíhá podle rovnice:



Kvalita takto získaného ethanolu je velmi závislá na výchozí surovině, následné čištění se provádí v destilačních kolonách.

Takto získaný ethanol se zpracovává parním reformingem a následnou dvoustupňovou konverzí CO za použití vhodných reakčních teplot a katalyzátorů.



K získávání vodíku lze také využít anaerobní procesy, při kterých acetogenické a jiné bakterie produkují vodík. Při anaerobní konverzi organických substrátů do reálných technologií je nutné si uvědomit, že bakterie mají nejen rozdílné nutriční požadavky, ale i rozdílnou kinetiku růstu, odlišné požadavky na optimální pH a teplotu a odlišnou úroveň potenciálu prostředí.

Vodík lze také vyrábět pomocí zelených řas, které obsahují enzym hydrogenázu, fotobiologickými procesy. Zatímco při běžné fotosyntetické přeměně CO₂ a vody vzniká kyslík, cukr a voda, využitím bezsirného prostředí lze místo kyslíku produkovat vodík. K fotobiologické výrobě vodíku se nejčastěji využívá řasa *Chlamydomonas reinhardtii*.

SHRNUTÍ

Díky svým technickým a ekologickým vlastnostem zaujímá vodík přední místo zájmu v oblasti energetického využití. Budoucnost využití vodíku je nejen v automobilovém průmyslu, ale také ve výrobě tepla a elektrické energie v mobilních i stacionárních aplikacích.

Tento příspěvek je věnován výrobě vodíku se zvláštním důrazem na obnovitelné zdroje. Fosilní zdroje energie sice také poskytují dostatečné množství vodíku, ale cílem je právě v budoucnu eliminovat závislost lidstva na fosilních energetických zdrojích (uhlí, ropa, zemní plyn). Z tohoto důvodu se obracíme právě na obnovitelné zdroje surovin, které poskytují dostatečně velkou základnu pro získání vodíku. Většina uvedených metod v příspěvku je stále ve fázi vývoje a výzkumu. Proto cena takto vyrobeného vodíku je stále vysoká a několikanásobně převyšuje cenu ostatních nosičů energie.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] S. S. Penner: Step toward the hydrogen economy, *Energy* 31 (2006)
- [2] A. Steinfeld: Solar thermochemical production of hydrogen – a review, *Solar Energy* 78 (2005)
- [3] IAEA: Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power (1999)
- [4] A. Haryanto, S. Fernando: Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol, *Energy and Fuel* 2005