

Využití vodíku a syntetických plynů v energetice

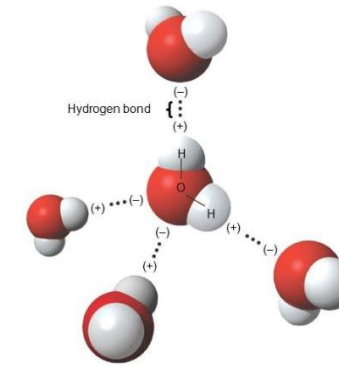
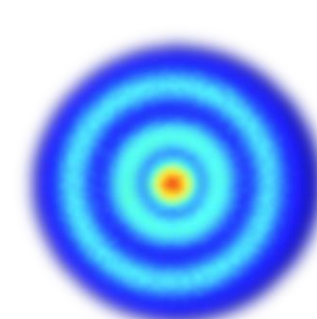
—
Libor Kozubík

Vedoucí sektoru energetiky a utilit



Vodík Hydrogen

- **Nejlehčí** (14,38× lehčí než vzduch)
 - nejjednodušší chemický prvek
- **Bezbarvý, bez chuti a zápachu**
- Má velmi malé molekuly
 - jsou schopny procházet krystalovou mříží různých materiálů
- **Hořlavý**, hoří namodralým plamenem
 - nutný oxidační prostředek
- **Stabilní** za normální teploty
 - pouze s fluorem se slučuje za pokojové teploty
- Značně **reaktivní při zahřátí**
 - s kyslíkem a halogeny se slučuje velmi bouřlivě, nutná inicializace – např. jiskra
- Velmi **málo rozpustný ve vodě**
- Vytváří **sloučeniny se všemi prvky** periodické tabulky (s výjimkou vzácných plynů)
 - tvoří binární sloučeniny – „hydridy“



Zdroj: Reddit, Wikipedia

- Vodík ^1H má **jaderný spin** $\frac{1}{2}$
 - výhodné využití v NMR spektroskopii
- **Kapalný vodík H_2** existuje ve formě dvou izomerů – ortho a para, poměr ortho : para 3 : 1
 - po zkapalnění dochází k pomalému uvolňování tepla
 - **zkapalněný vodík je nutno aktivně dochlazovat** (!)
- Schopen tvořit zvláštní typ chemické vazby nazývané **vodíková vazba** (můstek)
- Vodík se „rozpouští“ do řady přechodných kovů
 - atomy vodíku vyplňují dutiny ve struktuře kovu
 - s absorpcí vodíku v kovu klesá paramagnetismus
- Při zahřívání se z nich vodík zpětně uvolňuje
 - rychlost uvolňování lze řídit teplotou
 - mnohem bezpečnější než stlačený nebo kapalný vodík
- **Schopnost „atomizace“ vodíku** při interakci s kovem se využívá v katalýze
 - hydrogenace, jako katalyzátory platinové kovy, využití např. výroba margarínu

Vodík – nejrozšířenější prvek ve vesmíru



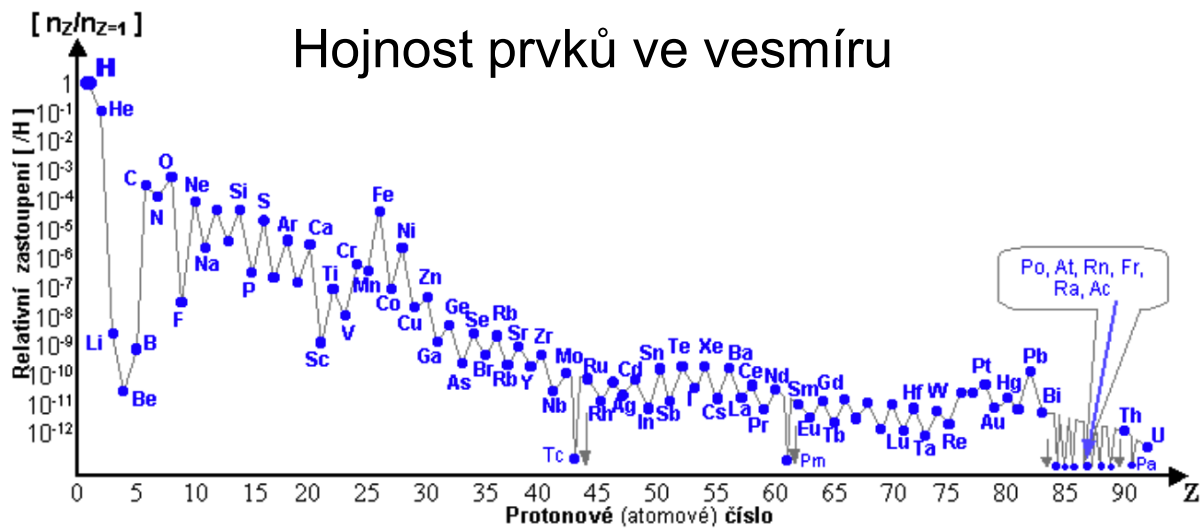
Zdroj: N.R.Fuller/National Science Foundation

- Vědci vysledovali signály do doby pouhých 180 milionů let po velkém třesku, díky čemuž je detekce nejstarším dosud pozorovaným důkazem vodíku

Zdroj: <https://news.mit.edu/2018/astronomers-detect-earliest-evidence-yet-hydrogen-universe-0228>

- Vodík představuje 74 % hmotnosti baryonické hmoty, následován heliem (24 %) a kyslíkem (1 %); další prvky v podstatě stopové

Zdroj: Tajemství vesmíru 6/2015



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



Zdroj: Space.com

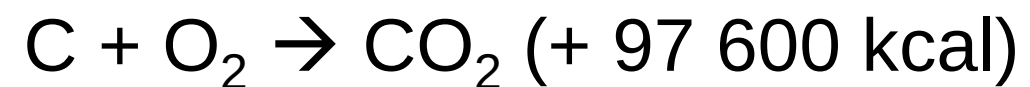
Hojnost prvků na slunci		
Prvek	% dle počtu atomů	% dle hmotnosti
Hydrogen – Vodík	92.0	73.4
Helium	7.8	25.0
Carbon – Uhlík	0.02	0.20
Nitrogen – Dusík	0.008	0.09
Oxygen – Kyslík	0.06	0.80
Neon	0.01	0.16
Magnesium – Hořčík	0.003	0.06
Silicon – Křemík	0.004	0.09
Sulfur – Síra	0.002	0.05
Iron – Železo	0.003	0.14

Zdroj: <https://opentextbc.ca/astronomyopenstax/chapter/the-structure-and-composition-of-the-sun/>

„Staré“ syntetické plyny – generátorový plyn, vodní plyn

- Při karbonizaci paliv získáváme tři hlavní výrobky: **plyn, dehet a koks**
- **Zplyňovat se** mohou všechna tuhá paliva: **dřevo, rašelina, hnědé uhlí, černé uhlí, koks**
- Zplyňování v generátorech se děje **nedokonalým spalováním proudem vzduchu nebo vodní páry**, nejčastěji vzduchem i párou současně

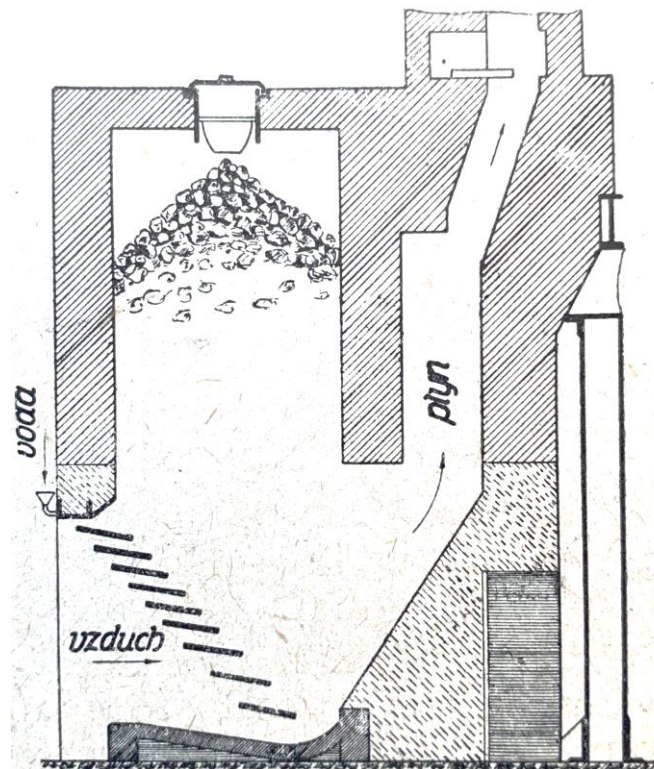
Generátorový plyn



Výsledné složení:

34,7% CO; 65,3% N₂
(Uvolňuje se ale také CO₂)

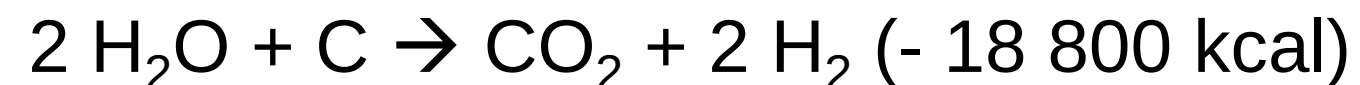
Spalné teplo 1 053 kcal



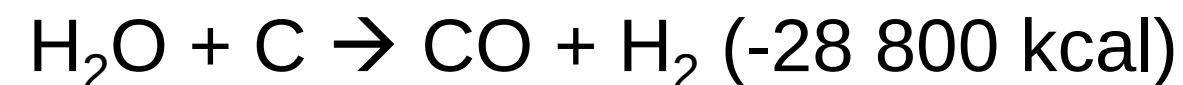
Siemens – Generátor plynu
Zdroj obrázku: PROVOZ PLYNÁRNY, Riedl

Vodní plyn

- Při **800 °C**



- Při **1 200 °C**



Výsledné složení:

800 °C

33,3 CO

66,6% H₂

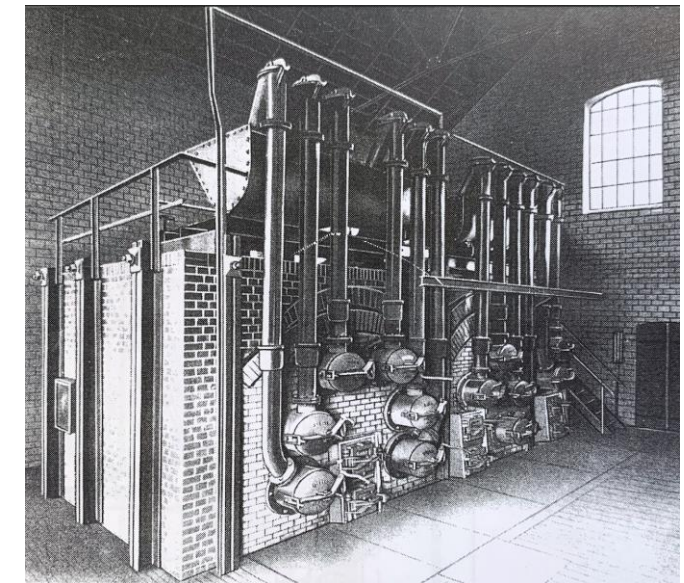
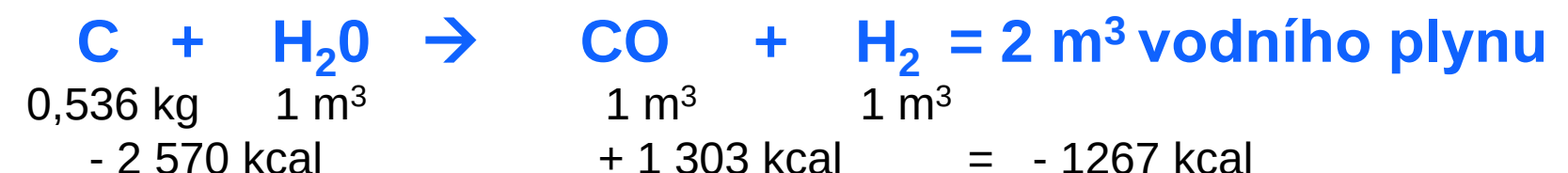
Spalné teplo 2 034 kcal

1 200 °C

50% CO (5% CO₂)

50% H₂

Spalné teplo 3 045 kcal



Retortová pec, 1865; Zdroj obrázku:
PLYNÁRENSTVÍ, Beneš

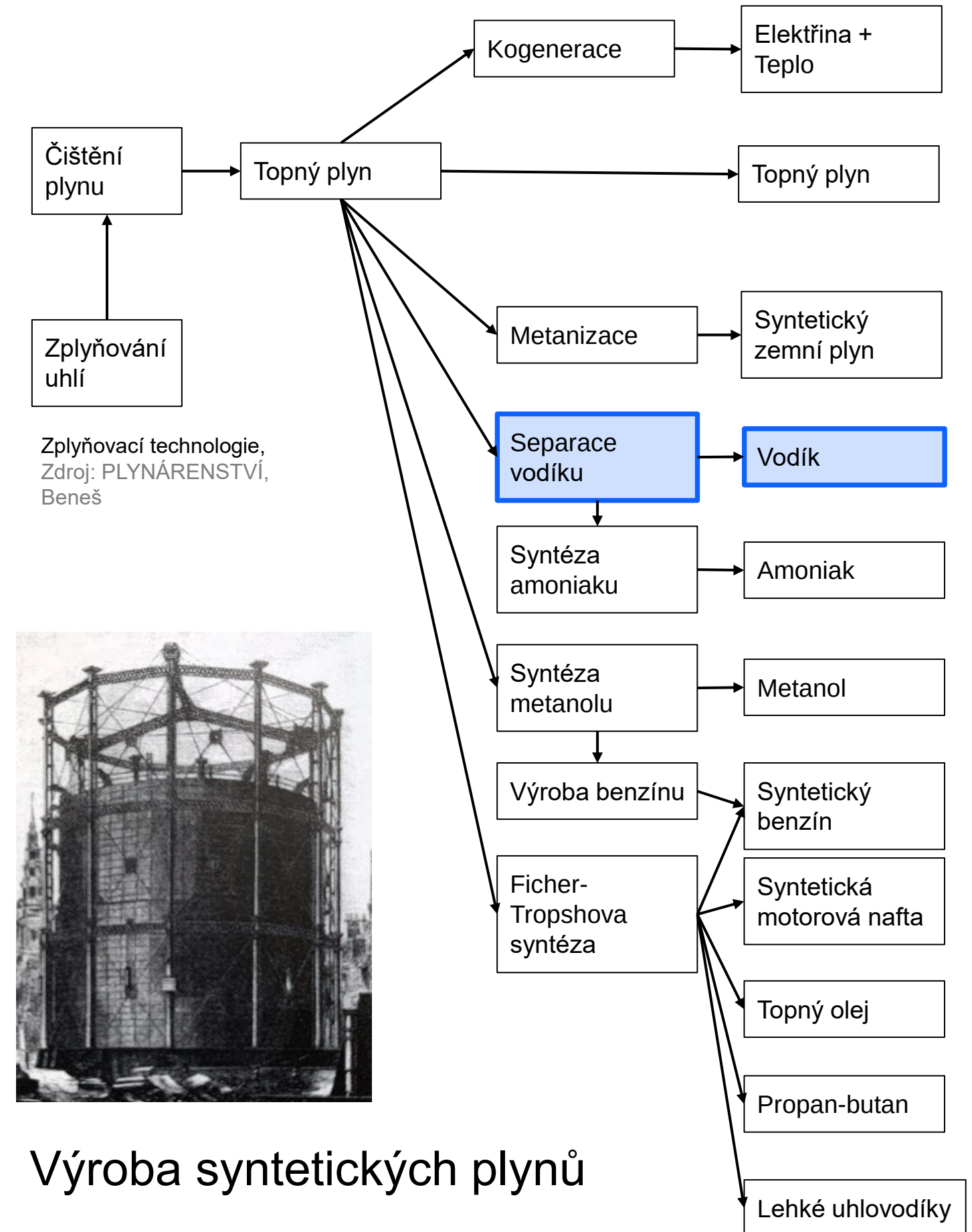
Svítiplyn

- **Technický plyn** vyráběný karbonizací černého uhlí při teplotách až 1 050 °C
- Hlavními spalitelnými složkami svítiplynu jsou **vodík, metan a oxid uhelnatý**
- Svítiplyn vyráběný karbonizací černého uhlí zahájil éru veřejného osvětlování a i využití pro vytápění a vaření

Složení svítiplynu

3,6% CO_2 , 2,8% C_nH_m , 0,4% O_2 , 12% CO , 21,7% CH_4 ,
48,1% H_2 a 11,4% N_2

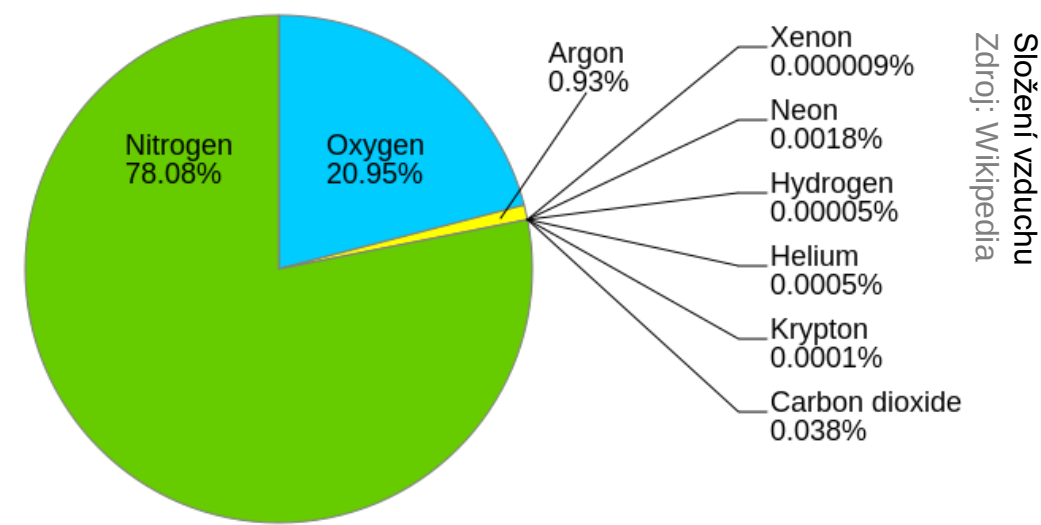
C_nH_m	: 0,028m ³ * 22 000 = 616 kcal	} Spalné teplo 4 518 kcal
CO	: 0,120m ³ * 3 034 = 364,1 kcal	
CH_4	: 0,217m ³ * 9 527 = 2 067,3 kcal	
H_2	: 0,418m ³ * 3 055 = 1 469,4 kcal	



Hoření paliv

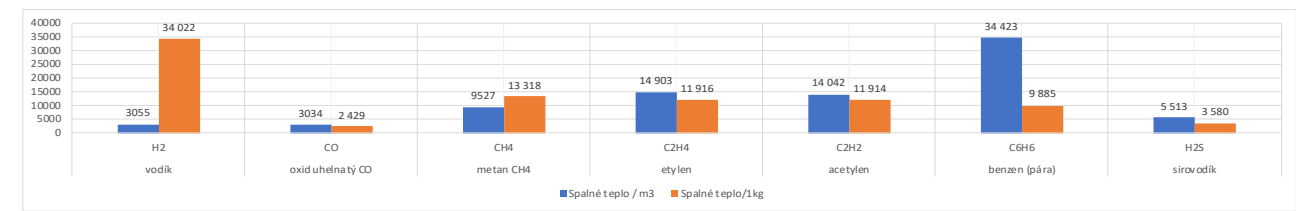
Vzduch se skládá z kyslíku a dusíku v objemovém poměru 21 : 79 (váhově 23,2 : 76,8)
→ na 1 díl kyslíku připadá 3,76 dílu dusíku

- 1m³ vzduchu váží 1,293 kg
- 1m³ kyslíku váží 1,429 kg
- 1m³ dusíku váží 1,251 kg
- 1m³ vodíku váží 0,089 kg

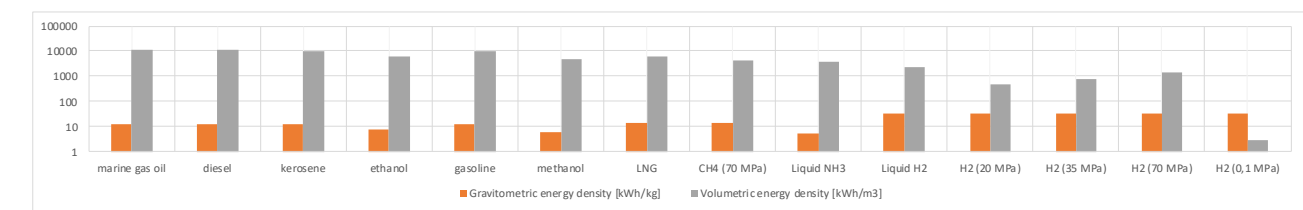


Ke spálení je potřeba

- Pro 1 kg uhlíku: 2,667 kg O₂ (=1,87 m³), t.j. 8,9 m³ vzduchu
→ Vznikne 1,87 m³ CO₂ a 7,03 m³ N₂, celkem 8,9 m³ “kouřových plynů”
- Pro 1 kg vodíku: 8 kg O₂ (=5,6 m³), t.j. 26,66 m³ vzduchu
→ Vznikne 21,06 m³ “kouřových plynů” (dusíku) a 9 kg vodní páry



Palivo	Značka	1m3 (0°C, 760 mm)	1kg
		Spalné teplo	
Vodík	H ₂	3055	34 022
Oxid uhelnatý CO	CO	3034	2 429
Metan CH ₄	CH ₄	9527	13 318
Etylen	C ₂ H ₄	14 903	11 916
Acetylen	C ₂ H ₂	14 042	11 914
Benzen (pára)	C ₆ H ₆	34 423	9 885
Sirovodík	H ₂ S	5 513	3 580



Palivo	Specifická hustota [kg/m ³]	Gravimetrická hustota energie [kJ/kg]	Objemová hustota energie [kJ/m ³]	Typický skladovací tlak [MPa]	Normální skladovací teplota [°C]
Lodní plynový olej	900	12	10 800	0,1	20
Diesel	850	12,6	10 710	0,1	20
Petrolej	800	12	9 600	0,1	20
Etanol	790	7,5	5 900	0,1	20
Benzin	740	13	9 620	0,1	20
Metanol	790	6,2	4 900	0,1	20
LNG	424	13,9	5 900	0,1	-162
CH ₄ (70 MPa)	305	13,9	4 240	70	20
Kapalný NH ₃	717	5,2	3 730	1	-20
Kapalný H ₂	70	33,6	2 350	0,1	-253
H ₂ (20 MPa)	14,5	33,6	487	20	20
H ₂ (35 MPa)	24	33,6	806	35	20
H ₂ (70 MPa)	42	33,6	1 411	70	20
H ₂ (0,1 MPa)	0,089	33,6	3	0,1	20

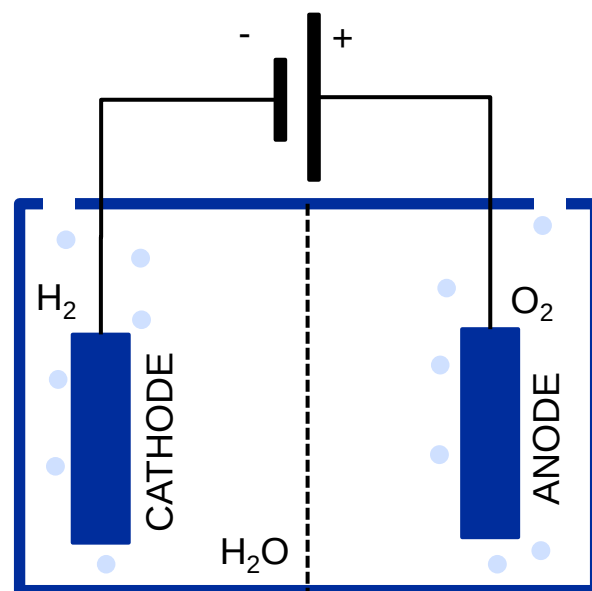
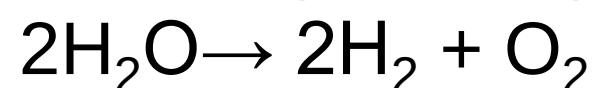
Spalné teplo; Zdroj: Provoz plynárny, Riedl

Zdroj: Michal Sura, Advisor at MDV SR

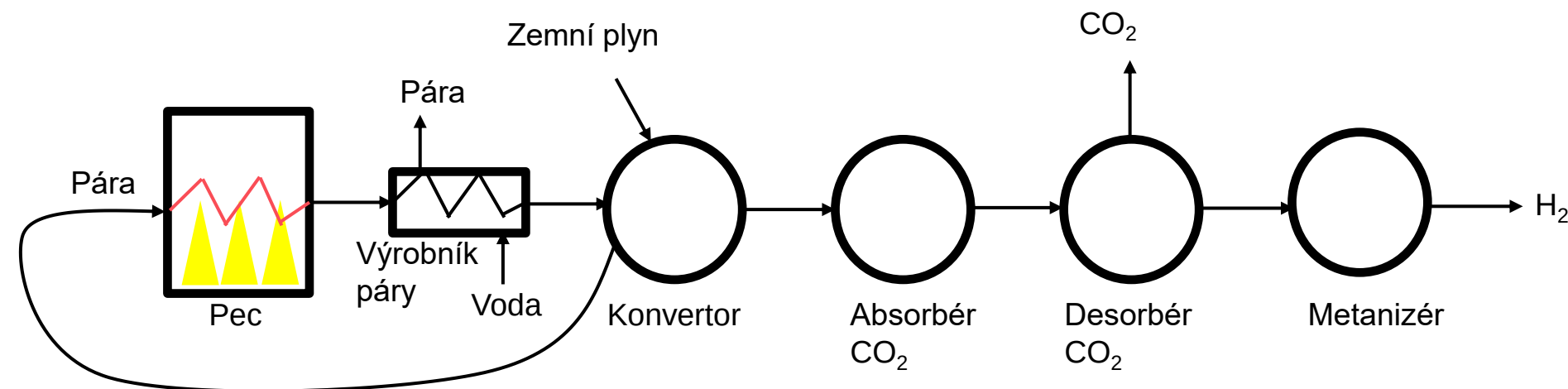
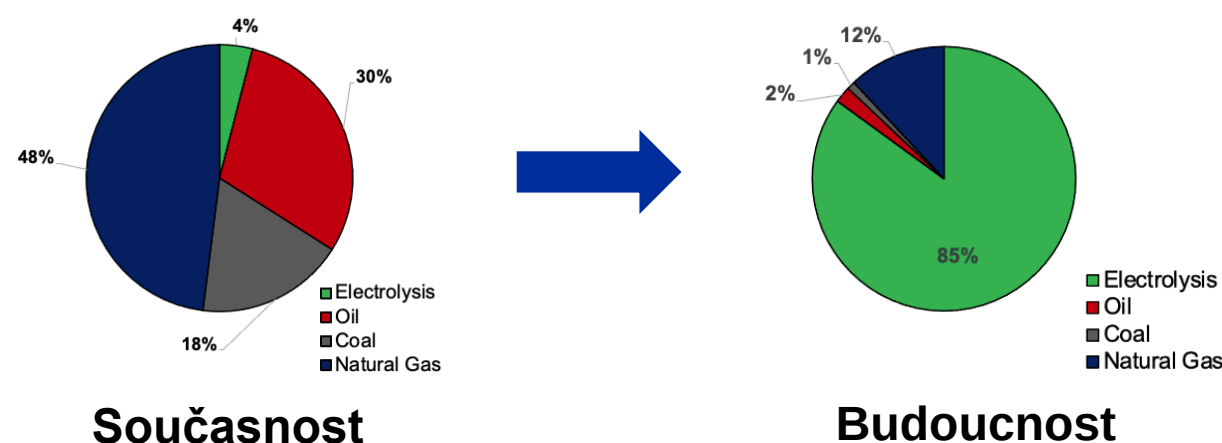
Aktuální metody výroby vodíku

- **48%** vodíku se vyrábí parní reformací metanu
- **30%** frakční destilací ropy
- **18%** zplyňováním uhlí
- **4%** elektrolýzou vody

Elektrolýza vody



Na **1 kg vodíku H₂** s energetickou hustotou ~ 34 kWh/kg elektrolýzou vody **při účinnosti 70 – 80%** je potřeba dodat **50 – 55 kWh elektrické energie**

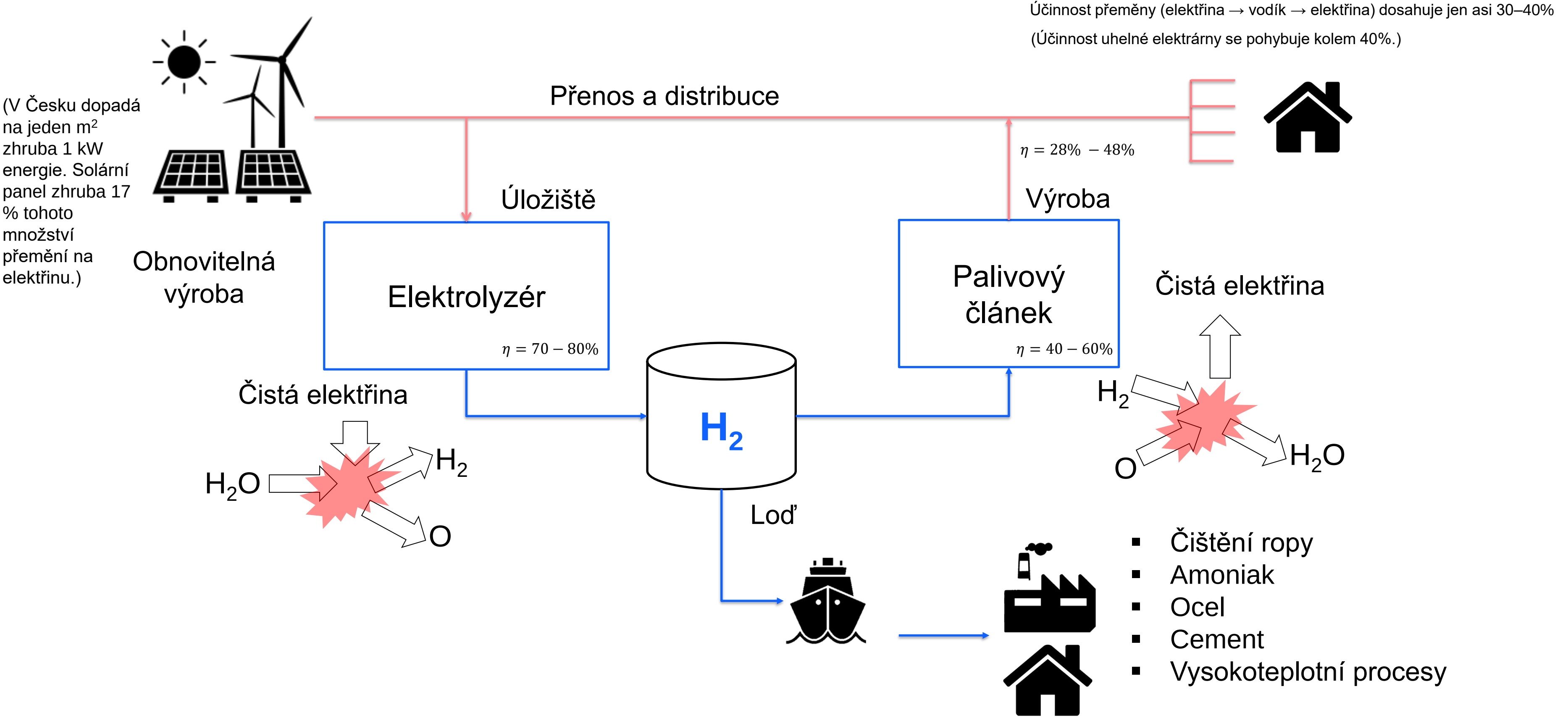


Parní reformace metanu

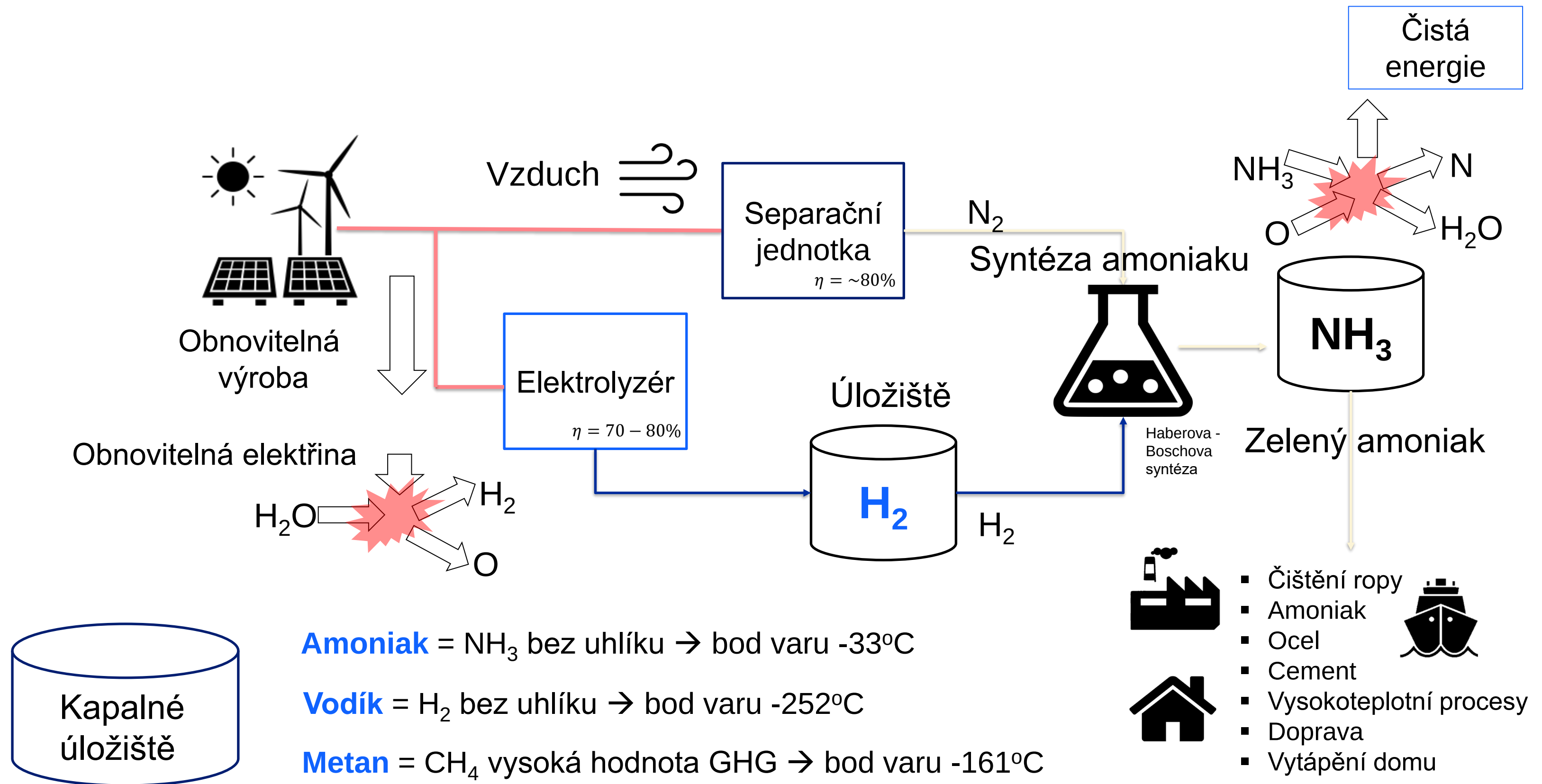
- Vstup je **metan CH₄**. Pro uskutečnění procesu je nutné **metan smístit s vodní párou** v peci při teplotě ~ **850 °C** a při **tlaku ~2,5 MPa** za přítomnosti katalyzátoru (oxid niklu).
- **Reakce je silně endotermická** a je ji možné uskutečnit pouze za zvýšené teploty.
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (endotermická + katalyzátor)
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (exotermická + katalyzátor)
- $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (exotermická + katalyzátor)
- $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (exotermická + katalyzátor)

Z 1 kg vodíku vyrobeného z metanu vzniká jako vedlejší produkt 7 – 8 kg CO₂

Vodík – nosič a úložiště energie



Amoniak může být alternativním nosičem a úložištěm energie



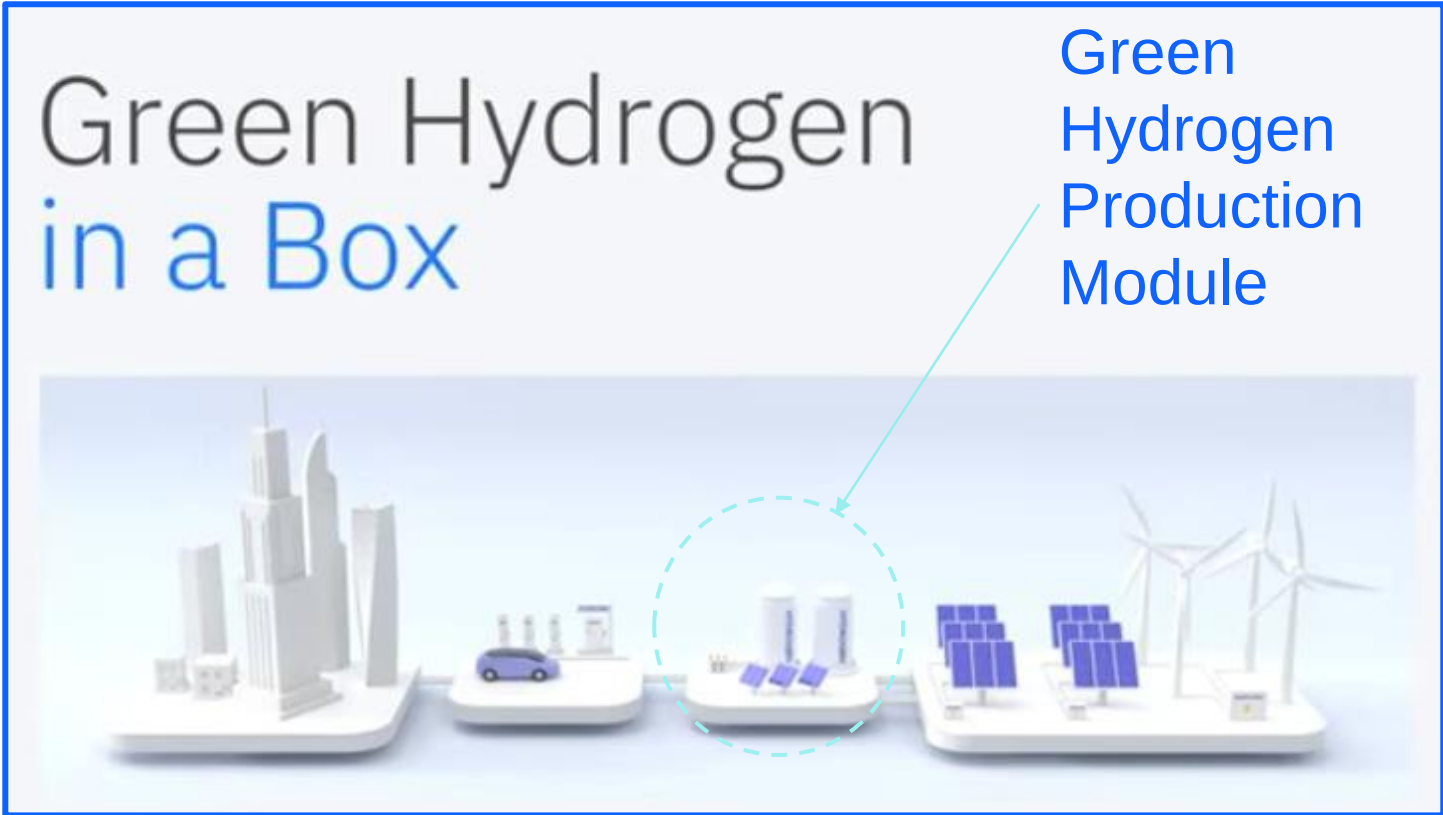
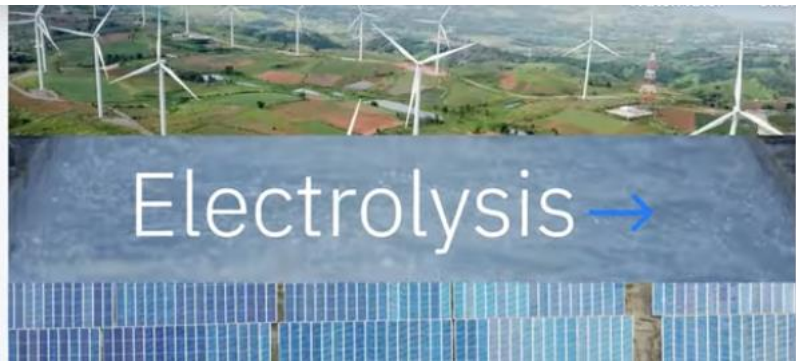
GreenHydrogen in a Box

SYDNEY and ZURICH and ARMONK, N.Y., Feb. 22, 2022 /PRNewswire/ -- **Worley** (ASX: WOR), **ABB** (ABBN: SIX Swiss Ex) and **IBM** (NYSE: **IBM**) have signed a memorandum of understanding to collaborate on helping energy companies build and operate green hydrogen facilities more efficiently and at scale.

The planned three-party collaboration aims to develop an integrated, digitally enabled solution for facility owners to build green hydrogen assets more quickly, cheaply, and safely, and operate them more efficiently.

Worley = inženýrství, nákup, stavební expertíza
ABB = elektrická infrastruktura, automatizace, digitalizace a optimalizace provozu, energetický management
IBM = služby systémové integrace, datový rámec

→ tyto tři společnosti budou společně poskytovat služby provozu a údržby



Základní výzvy ve spojení s vodíkem

- Vodík má velmi **specifické fyzikální a chemické vlastnosti**
- Vodíkový cyklus má **relativně vysoké ztráty** (~70%)
- Spalováním vznikají No_x
→ přispívají ke **vzniku smogu a kyselých dešťů** a také ovlivňují troposférický ozón
- Prochází krystalovou mřížkou kovů a způsobuje **strukturální změny** (křehnutí)
- Při spalování **vodíku je potřeba relativně velké množství vzduchu**
26,66 m³ vzduchu na 1 kg vodíku
- **Teplota vodíku při expanzi stoupá (!)**
Joule - Thompson zákon → při tankování **nutné předchlazování**, nádrž se zahřívá (!)
- Laminární rychlost plamene zemního plynu je 0,374 m.s⁻¹ vs rychlost plamene vodíku je 2,933 m.s⁻¹ (!) → extrémně výbušný
- Oxid dusný (N_2O) má potenciál globálního oteplování významně větší než CO_2 (!)
- Vodík lze považovat za **nepřímý skleníkový plyn**, protože reaguje s hydroxylovými radikály
- $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
- Reakce vodíku s OH radikály snižuje koncentraci hydroxylových radikálů potřebných pro **odstranění metanu z atmosféry**

Závěr

- Vodík a syntetické plyny jsou důležitou součástí přeměny energie
- Pro konečnou aplikaci vodíku jako nosiče energie je nutné vyřešit řadu technických výzev souvisejících s jeho speciálními vlastnostmi
- Syntetické plyny, včetně vodíku, mohou být zásadním mostem pro úsilí o dekarbonizaci, zejména pro těžká vozidla a námořní plavidla, především z hlediska syntézy tzv. e-paliv
- Řešení chemicko-fyzikálních problémů vodíku může umožnit vznik malých modulárních generátorů zeleného vodíku

