

Vladimír OLEJ*

Výroba, transport a uskladňovanie vodíka

Vodík sa pokladá za najčistejší nosič energie, ktorý možno vyprodukovať pomocou obnoviteľných zdrojov energie. Svojimi širokými možnosťami produkcie a využitia sa zaraďuje medzi najperspektívnejšieho kandidáta na titul hlavný nosič energie blízkej budúcnosti. V súčasnosti je však v útlme pre nízky dopyt, s ním súvisiacu nedostatočnú infraštruktúru a stále otvorené výskumné otázky v oblasti uskladňovania a bezpečnosti. Napriek svojej slabej rozšírenosti má vodík enormný potenciál zabezpečovať všetky energetické potreby ľudstva, a preto si zaslúži našu pozornosť a záujem.

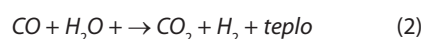
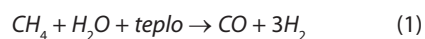
Vodík je možné vyrobiť z fosílnych palív, biomasy alebo vody. Produkcia z biomasy alebo vody pri vstupe obnoviteľného zdroja energie, napĺňa koncept trvalo udržateľného rozvoja a v konečnom dôsledku zanecháva nulovú uhlíkovú stopu. Využitím vodíka v palivových článkoch nedochádza k tvorbe tradičných znečisťujúcich látok, čo predurčuje jeho kľúčovú úlohu pri preprave osôb a tovarov.

Produkcia vodíka zo zemného plynu alebo bioplynu

Získavanie vodíka zo zemného plynu alebo bioplynu je v súčasnosti komerčne realizovateľné pomocou troch rôznych chemických procesov, a to: reformovaním vodnou parou, čiastočnou oxidáciou alebo autotermálnym reformovaním.

Reformovanie vodnou parou (SMR)

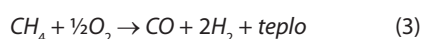
Tento spôsob pozostáva z endotermickej konverzie metánu a vody na oxid uhoľnatý a vodík (1). Proces prebieha v teplotnom rozmedzí od 700 do 850 °C a tlaku od 3 do 25 barov. Zmes plynov na výstupe obsahuje približne 12% oxidu uhoľnatého, ktorý sa následne konvertuje na oxid uhličitý za jemne exotermickej Water-Gas Shift (WGS) reakcie (2).



Parciálna oxidácia (POX)

Parciálna oxidácia zemného plynu alebo bioplynu je proces, pri ktorom do-

chádza k čiastočnému spaľovaniu metánu za vzniku oxidu uhoľnatého a vodíka (3). Zvyšný oxid uhoľnatý môže byť znova konvertovaný na oxid uhličitý (2).



Autotermálne reformovanie (ATR)

Reformovanie vodnou parou je v konečnom dôsledku endotermický proces a naopak parciálna oxidácia je exotermickým procesom, z čoho logicky vyplýva, že najvýhodnejšia je kombinácia oboch spôsobov, t. j. využitie odpadového tepla z parciálnej oxidácie pri reformovaní vodnou parou - autotermálne reformovanie (ATR) - obr. 1. Celková reakcia je exotermická, pričom teplota na výstupe je v rozmedzí 950 až 1100 °C a tlak môže dosahovať 100 barov. Oxid uhoľnatý môže byť znova konvertovaný na oxid uhličitý (2), potreba čistenia výslednej zmesi plynov však výrazne zvyšuje náklady a znižuje celkovú účinnosť.

Produkcia vodíka z uhlia a drevnej biomasy

Uhlie si vyslúžilo označenie prežitok minulosti, napriek klesajúcej popularite vo verejnosti sa však čoraz častejšie hovorí o jeho „čistejšom“ využívaní. Vodík možno získavať z uhlia pomocou rôznych splyňovacích procesov. Najpreferovanejšie sú vysokoteplotné procesy odvážania prúdom plynu, ktoré maximalizujú konverziu uhlíka na plyn, pričom zamedzujú tvorbu karbonizátu, dechtu a fe-

nolov. Typickou endotermickou reakciou dochádza ku konverzii na oxid uhoľnatý a vodík (4), pričom oxid uhoľnatý sa následne spracúva WGS reakciou (2).

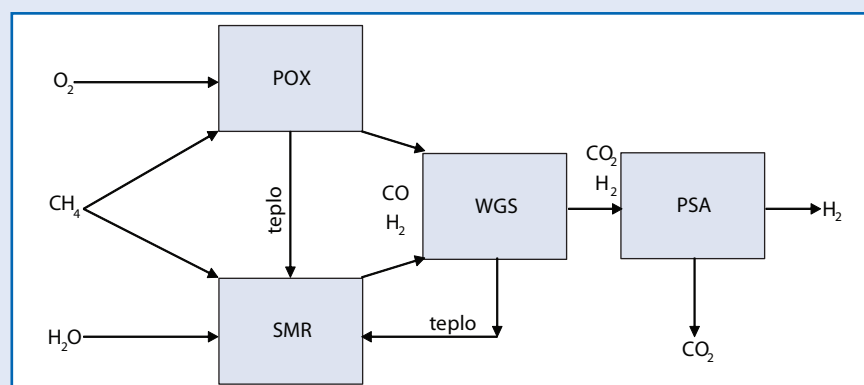


Produkcia vodíka z uhlia je komerčne vyspelá, zároveň však komplexnejšia a aj drahšia ako výroba zo zemného plynu. Pretože svetové zásoby uhlia sú pomerne rozsiahle a uhlie sa bude tak či onak masívne využívať, je dôležité skúmať hranice jeho čistejšieho využitia.

Pri procesoch konverzie drevnej biomasy vzniká zmes plynov obsahujúcich vodík, ktorý sa produkuje spôsobom podobným splyňovaniu uhlia. V súčasnosti však neexistujú komerčné zariadenia, ktoré by demonštrovali aspoň jeden z procesov konverzie drevnej biomasy: splyňovanie vodnou parou, odvážanie prúdom plynu a pokrokovejšie spôsoby, ako je splyňovanie v superkritickej vode, aplikácia termochemických cyklov alebo konverzia nosičov energie (napr. etanol).[1]

Odlučovanie oxidu uhličitého

Výsledná zmes plynov spomenutých procesov obsahuje rôzny pomer oxidu uhličitého a vodíka. Keďže transport a uskladňovanie vodíka sú pomerne nákladnými činnosťami, je nutné zo zmesi vopred odlúčiť nežiaduci oxid uhličitý. V dôsledku svojho dominantného vplyvu na skleníkový efekt sa odlučovanie oxidu uhli-



Obr. 1 Autotermálne reformovanie zemného plynu

čitého stáva postupne kľúčovým faktorom separačných procesov. Oxid uhličitý sa odlučuje metódami na báze absorpcie, adsorpcie, kryogenickej a membránovej separácie.

Absorpcia

Je to difúzny proces, pri ktorom sa zložky plynnej zmesi oddeľujú na základe ich rôznej rozpustnosti vo vhodnej kvapaline (absorbente). Absorbent musí byť dostatočne selektívny pre takú látku, ktorú treba prednostne odstrániť a inertný k ostatným zložkám. Absorbovaný plyn sa uvoľňuje (exorpcia) zvýšením teploty absorpčného roztoku, znížením tlaku nad kvapalinou, rozkladom alebo vytesnením inou látkou. Najčastejšie využívaným spôsobom je absorpcia v protiprúde vody, tzv. premývanie vodou (Water Wash). Najlepšie výsledky v odlučovaní reprezentujú chemické postupy a medzi nimi najmä chemický produkt zvaný Selexol, pozostávajúci z polyglykoléru, ktorý je vysoko selektívny voči oxidu uhličitému, sulfánu a vode.

Adsorpcia

Je to difúzny proces, pri ktorom sa na fázovom rozhraní selektívne koncentrujú niektoré zložky plynnej fázy. Pri odstraňovaní plynných škodlivín je adsorpčná látka takmer vždy tuhá, hoci možno použiť aj kvapalnú adsorbentiu. Adsorpčná schopnosť látky závisí od jej štruktúry a najmä od veľkosti jej povrchu. Látky s veľkým povrchom sú lepšie adsorbenty ako látky s menším povrchom. Najpoužívanejším spôsobom je adsorpcia a desorpcia na aktívnom uhlí alebo zeolitoch, a to pri zmenách tlaku (PSA).

Kryogenická separácia

Pri kryogenickej separácii ide o frakčnú destiláciu používanú na odlučovanie CO_2 , kyslíka, dusíka alebo argónu. Pozostáva zo stlačenia plynnej zmesi rôznymi tlakmi a následného zmrazovania pod vysokým tlakom. K odlučovaniu dochádza na základe charakteristických teplôt varu jednotlivých substancií. Zmrazený oxid uhličitý sa môže po stlačení využívať ako suchý ľad, ktorého využívanie je vďaka pevnému skupenstvu a jeho priamej sublimácii relatívne praktické.

Membránová separácia

Je založená na rozdielosti fyzikálnych alebo chemických interakcií s membránou, pričom ide najmä o rozpustnosť a sitový efekt (rozmary molekúl). Širokému využitiu sa tešia kovové membrány na báze tranzitných kovov alebo paládia, mikroporózne na báze SiO_2 , uhlíka alebo zeolitov a keramické iónomieničové membrány.

Kovové a mikroporózne membrány sa využívajú najmä na separáciu oxidu uhličitého od vodíka pri zachytávaní pred spaľovaním.

Kľúčovou technológiou súčasnosti sa stáva zachytávanie a uskladňovanie oxidu uhličitého (CCS), ako lacnejší spôsob boja proti klimatickým zmenám. Princípom technológie je čo najefektívnejšie odlúčenie oxidu uhličitého pred spaľovaním alebo priamo zo spalín, skvapalnenie pod tlakom 100 barov, transport z miesta získania na miesto uloženia a jeho samotné trvalé uskladnenie napríklad vo vyčerpaných ložiskách ropy.[2]

Produkcja vodíka z vody

Vodík možno vyprodukovať tiež rozkladom vody, na čo slúžia procesy ako: hydrolýza, fotoelektrolýza, fotobiologická produkcia a vysokoteplotná dekompozícia vody.

Hydrolýza

Je to proces, pri ktorom dochádza za vstupu elektrickej energie, k rozkladu vody na vodík a kyslík (5). Platí, že celková energia potrebná na elektrolyzu jemne rastie so zvyšujúcou sa teplotou, kým potreba elektrickej energie klesá. Tento fakt otvára dvere efektívnemu využívaniu odpadového tepla z iných procesov, práve pri vysokoteplotnej elektrolyze vody. Potreba elektrickej energie na rozklad vody pri 1 000 °C je totiž podstatne menšia ako na elektrolyzu pri 100 °C. Vypelou technológiou je aj alkalická elektrolyza, ktorá využíva hydroxid draselný ako elektrolyt pod tlakom do 25 barov.



Súčasťou vodíkovej ekonomiky nebude len centralizovaná produkcia vodíka (vo veľkom), ale aj domáca produkcia (v malom). Práve nezávislosť v produkcii vodíka zabezpečí minimalizáciu vplyvu externál a celý koncept má potenciál zabezpečovať energiu potrebnú na rôzne ľudské činnosti, ako napr. ohrev vody, kúrenie, výrobu elektrickej energie a pohon dopravných prostriedkov.

Decentralizovaná výroba pri využití slnečného žiarenia je už v súčasnosti komerčne vyspelá. Fotovoltaické systémy prepojené s elektrolyzermi poskytujú určitú flexibilitu, keďže výstupom môže byť elektrická energia alebo samotný vodík.

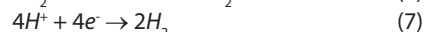
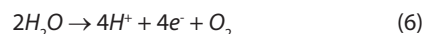
Fotoelektrolýza

Kombinuje oba systémy do jedného aparátu, a teda využíva slnečné žiarenie na priamy rozklad vody. Fotoelektrolýza

za umožňuje značné zníženie prevádzkových nákladov v porovnaní s konvenčnými dvojestupňovými technológiami.

Fotobiologická produkcia (biofotolýza)

Je založená na dvoch krokoch: fotosyntéze (6) a produkcii vodíka katalyzovanej zelenými riasami (green algae) a sianicami (7). K samotnej tvorbe vodíka dochádza v anaeróbnom fotobioreaktore za prístupu svetla. Celá problematika si vyžaduje dlhodobý výskum a analýzu komerčného využitia pri umelej fotosyntéze.



Vysokoteplotná dekompozícia vody nastáva pri približne 3 000 °C. Zníženie teploty umožňujú termochémické cykly (napr. jódovo-sírový cyklus), hybridné systémy (kombinujúce termálnu a elektrolytickú dekompozíciu), priamu katalytickú dekompozíciu vody so separáciou cez keramickú membránu a plazmo-vo-chemickú dekompozíciu vody v dvojestupňovom CO_2 cykle.[1]

Transport vodíka

Väčšina svetovej produkcie vodíka sa vyrába a zároveň aj využíva vo veľkých industriálnych celkoch, ktoré minimalizujú potrebu transportu. Predtým, ako sa stane vodíková ekonomika hlavným prúdom v energetike, je nutné vybudovať širokú finančne a energeticky efektívnu infraštruktúru, schopnú prepravovať veľké množstvá na dlhé vzdialenosti. V súčasnosti sa vodík transportuje potrubiami, trubicovými príviesmi, kryogenickými tankermi alebo obyčajnými tankermi vo forme etanolu alebo amoniaku.

Distribúcia potrubím predstavuje najlacnejší spôsob dodania veľkých objemov vodíka, tieto potrubia sa však nachádzajú len v tesnej blízkosti veľkých ropných rafinérií alebo chemických závodov. Výnimku tvorí napríklad najdlhšie vodíkové potrubie v Európe vlastnené firmou Air Liquide, ktoré spája Francúzsko s Belgickom a meria približne 400 kilometrov. Teoreticky je možné prepravovať až 20 % zmes vodíka v zemnom plyne (HCNG) bez toho, aby bolo nutné modifikovať potrubia na prepravu zemného plynu.

Vodíkové potrubné systémy sú v základoch porovnateľné so systémami pre zemný plyn, a teda pozostávajú zo samotných potrubí, kompresorových staníc a odovzdávacích objektov. Vodíkové potrubia vo väčšine prípadov nepresahujú dĺžku niekoľkých desiatok met-

rov a pracovný tlak 7 MPa, príp. vyšší, ktorý je potrebný na prepravu vodíka na dlhšie vzdialenosti. Pri určitom tlaku je energetická hustota vodíka približne trikrát menšia ako zemného plynu. Pri rovnakom priemere potrubia a tlaku však vodík preteká približne trikrát rýchlejšie ako zemný plyn. Z toho vyplýva, že ak by kompresory stláčajúce vodík alebo zemný plyn pracovali pri podobných tlakoch, dalo by sa predpokladať, že priemery vodíkových potrubí by sa približovali konvenčným potrubiam na zemný plyn.

Historicky sa na prepravu vodíka využívajú najmä potrubia z uhlíkovej alebo antikorovej ocele. Austenitická oceľ, hliník (vrátane zliatin), meď (vrátane zliatin) a titán (vrátane zliatin) sú veľmi vhodné na nakladanie s vodíkom. Naopak nikel a rôzne druhy železa sa ukázali ako nevhodné. S ekonomickou výrobou vodíkových potrubí sa do popredia vynárajú otázky krehnutia, ktoré sa zvykne vyskytovať pri oceliach s vyššou pevnosťou. Medzi ďalšie výzvy patrí strata pevnosti materiálu, odolnosť voči lomom, rozširovanie únavových trhlin, citlivosť na stres, korózne praskliny a iné problémy, ktoré treba vyriešiť pred rozsiahlym zavádzaním.

Vodík pozostáva z veľmi malých molekúl, čo zvyšuje náročnosť jeho komprimácie, a preto sa využívajú typické objemové kompresory. Vodíkové kompresory sú veľmi nákladné v dôsledku použitia nevyhnutných materiálov (zliatiny ocele s chrómom a molybdénom), fyzických rozmerov potrebných na zabezpečenie potrebnej kompresnej práce a redundancie pre spoľahlivosť. Vzdialenosť medzi jednotlivými kompresorovými stanicami

môže byť približne rovnaká, ako pri preprave zemného plynu.

Transport stlačeného plynného vodíka po cestách vo vysokotlakových trubicových prívosoch je veľmi nákladný, a preto sa využíva len na dodávky v rádiuse do 300 kilometrov. Naopak, skvaplenný vodík (ochladený na $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) je hustejší ako plynný vodík, a preto sa preferuje pri dodávkach na väčšie vzdialenosti. Skvaplňovanie je finančne a energeticky náročné, nedostatok distribučných potrubí však zvyšuje potrebu prepravy vodíka v skvaplnenej forme v špeciálnych superizolovaných kryogenických nákladných autách alebo lodných tankeroch.[3]

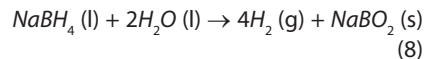
Uskladňovanie vodíka

Vodík má nízku objemovú hustotu, a teda obsahuje relatívne malé množstvo energie v porovnaní so zemným plynom alebo ropou. Z toho vyplýva, že transport, uskladňovanie a konečná dodávka na miesto spotreby sú značne nákladné a súvisia s energetickou neefektívnosťou, ktorá je v súčasnosti spojená s využívaním vodíka ako nosiča energie.

Existujú tri základné metódy uskladňovania vodíka, a to vo forme plynu, kvapaliny alebo v pevnom skupenstve. Kvapalná a pevná metóda pracujú s výmeníkom tepla, lebo vybíjanie zásobníka si vyžaduje ohrev a naopak nabíjanie si vyžaduje odvod tepla. Pri dopravných prostriedkoch poháňaných elektromotormi bude nevyhnutné zužitkovať odpadové teplo z palivových článkov (obr. 2). Kľúčovou výzvou je skrátenie času tankovania na 3 minúty, čo pri súčasnom stave poznania znamená nutnosť mimovožidlového nabíjania.

Najbežnejšou metódou uskladnenia vodíka v plynnnej fáze sú oceľové nádrže. Kompozitné nádrže majú nízku hmotnosť, sú komerčne dostupné, bezpečné a nepotrebujú výmenník tepla. Budúcnosť kompozitných nádrží je spojená s uskladňovaním plynného vodíka ochladeného na skoro kryogénne teploty $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Cryogas). Žiaľ, hlavnou nevýhodou je ich veľký fyzický objem, čím nespĺňajú ciele stanovené pre dopravné prostriedky. Zaujímavým spôsobom uskladnenia sú sklenené mikrosféry, ktoré si však vyžadujú ohrev až na $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pre potreby vybíjania.

Najbežnejšou metódou uskladnenia vodíka v kvapalnej fáze je jeho ochladenie na kryogénne teploty ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$). Kvapalný vodík (LH_2) má teoreticky veľmi vysokú gravimetrickú hustotu, a preto jeho ďalší výskum bude kľúčový pre celú vodíkovú ekonomiku a najmä na jeho využitie v letectve. Ďalším spôsobom je uskladňovanie v roztokoch, pričom ako najvhodnejší sa javí bórohydrid sodný (NaBH_4). Jeho reakcia s vodou je bezpečná a vhodná na produkciu vodíka priamo v dopravnom prostriedku (8). Celý systém si vyžaduje mimovožidlovú regeneráciu vedľajšieho produktu, ktorá je v súčasnosti vysoko neekonomická.



Uskladňovanie vodíka v pevnom skupenstve je momentálne vo veľmi skorom štádiu vývoja, má však potenciál stať sa bezpečným a efektívnym spôsobom, ako uložiť energiu na neskoršie použitie. Materiály na báze uhlíka, ako napríklad nanotrubičky alebo grafitové nanovláčka, nepreukázali odhadovaný potenciál a ďalší výskum sa zastavil. Veľké očakávania so sebou prinášajú dobíjateľné hydridy, ako napríklad bórohydridy, alanáty a amidy. Svojím potenciálom zaujmú aj chemické hydridy na báze lítia, sodíka, horčíka alebo vápnika, ktoré sú schopné (pri exotermickej reakcii) reagovať s vodou pri vzniku vodíka a hydroxidu.[1]

Lektor: prof. Ing. Jozef Jandačka, PhD.,
Žilinská univerzita v Žiline

*Ing. Vladimír Olej, doktorand
Stavebná fakulta STU v Bratislave
vladimir.olej@stuba.sk

Literatúra

- [1] OECD/IEA: Hydrogen Production and Storage - R&D Priorities and Gaps, 2006, 33 s.
- [2] OLEJ, V.: Nové trendy v odlučovani plyných znečisťujúcich látok, 2007, 39 s.
- [3] U.S. Department of Energy, Argonne National Laboratory: Overview of Interstate Hydrogen Pipeline Systems, 2007, 40 s.

Obr. 2
Príklad využitia
palivového článku
vo vozidlách

