

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko - technologická

Využití ethanolu při alternativní výrobě vodíku

Lukáš Gardoň

Bakalářská práce

2009

University of Pardubice  
Faculty chemical technology

Use of ethanol for alternative hydrogen production

Lukáš Gardoň

Bachelor work

2009

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra fyzikální chemie  
Akademický rok: 2008/2009

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

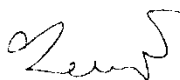
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lukáš GARDONĚ**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
  
Název tématu: **Využití ethanolu při alternativní výrobě vodíku**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

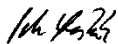
- 1) Proveďte stručnou literární rešerši na téma: Výroba vodíku a jeho použití
- 2) Popište problematiku výroby vodíku z ethanolu.
- 3) Na základě literárních údajů porovnejte jednotlivé reakce ethanolu z hlediska katalytických vlastností katalyzátorů (konverze ethanolu, selektivita na vodík, CO<sub>2</sub>, atd.).
- 4) Navrhněte optimální katalytický systém pro produkci vodíku z ethanolu.

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:



Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Václav Lochař, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **27. února 2009**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **26. června 2009**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.  
děkan

L.S.



doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 27. února 2009

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Ing. Václavu Lochařovi, Ph.D za zadání, odborné vedení, ochotu a cenné rady pro vypracování bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za trpělivost, duševní a materiální podporu po celou dobu studia na Univerzitě Pardubice.

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 26. 6. 2009

Lukáš Gardoň

## Souhrn

Tato bakalářská práce se zabývá studiem výroby vodíku. Pozornost je věnována výrobě vodíku pomocí obnovitelného zdroje ethanolu. Práce je zaměřena na existující způsoby výroby vodíku z ethanolu jako jsou parní reformování, autothermální reformování a parciální oxidace. V poslední části jsou zhodnoceny výroby vodíku z ethanolu.

Klíčová slova: výroba vodíku  
alternativní zdroje  
využití bio-ethanolu

## Summary

This Bachelor work is concerned with production of hydrogen. The attention is given to production of hydrogen using a renewable source of ethanol. The work is focused on existing processes of production of hydrogen by force of steam reforming, autothermal reforming and partial oxidation. In the last part of the work there are reviewed techniques of production hydrogen from ethanol.

Key words: hydrogen production  
alternative sources  
use of bio-ethanol



## Obsah

1	Úvod.....	11
2	Výroba vodíku .....	13
2.1	Štěpení uhlovodíků vodní parou (parní reformování) .....	14
2.2	Parciální oxidace uhlovodíků .....	16
2.3	Konverze vodního plynu .....	18
2.4	Reformování benzinů.....	18
2.5	Koksárenský plyn .....	19
2.6	Elektrolýza vody, kyselin nebo chloridu sodného.....	19
2.7	Rozklad vodní páry.....	20
2.8	Termický rozklad vody .....	21
2.9	Rozklad amoniaku .....	21
2.10	Rozklad methanolu .....	21
2.11	Moderní procesy pro výrobu vodíku.....	21
2.12	Fotoelektrochemické metody získávání vodíku .....	22
2.13	Získávání vodíku z biomasy .....	22
2.14	Pyrolýza organických látek .....	23
2.15	Biologické způsoby výroby vodíku .....	24
3	Výroba vodíku z ethanolu .....	25
3.1	Parní reformování ethanolu.....	26
3.1.1	Parní reformování ethanolu při nízkých teplotách .....	26
3.1.2	Parní reformování ethanolu při vysokých teplotách.....	27
3.1.3	Katalyzátory pro parní reformování ethanolu z ušlechtilých kovů .....	29
3.1.4	Katalyzátory pro parní přeměnu ethanolu z neušlechtilých kovů .....	30
3.2	Parciální oxidace .....	32
3.3	Autothermální reformování ethanolu .....	32

4	Optimální katalytický systém pro produkci vodíku z ethanolu.....	35
4.1	Ethanol.....	35
4.2	Reformování ethanolu.....	36
5	Závěr .....	37
6	Použitá literatura.....	38

# 1 Úvod

Díky ekonomickému růstu některých zemí světa a zvýšení počtu lidí se stále zvyšují nároky na množství energie. Očekává se pokles těžby a nárůst ceny fosilních paliv, zejména ropy a zemního plynu. Závislost na fosilních palivech způsobila vyčerpání přírodních zdrojů energie a vážný problém znečištění ovzduší a životního prostředí. Je potřeba najít uspokojivé řešení této situace. Existuje několik možností, úspora energie nebo alternativní zdroje energie. Jako velmi perspektivní se ukazuje využití vodíku.

Vodík je velmi všestranná látka využívána v mnoha odvětvích, zejména v energetice, v potravinářství a v chemickém průmyslu. Vyskytuje se v mnoha sloučeninách, jako jsou organické látky (alkany, aromatické uhlovodíky, karboxylové sloučeniny, uhlovodíková paliva, atd.), anorganické látky (voda, kyseliny, zásady atd.). Vodík patří společně s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem mezi biogenní prvky, které tvoří základní stavební kameny všech živých organismů.[1]

Mimořádně nízké hustoty plynného vodíku se využívalo v počátcích letectví k plnění vzducholodí a balónů. Náhrada výbušného vodíku inertním heliem byla prakticky využitelná pouze v severní Americe z přírodních zdrojů podzemního helia. Když v roce 1937 vzducholod' Hindenburg shořela při přistání s několika desítkami pasažérů, éra dopravních prostředků plněných vodíkem skončila. Nízké viskozity a hustoty vodíku se využívá pro snížení tření ve strojích pro rychle proudící plynné médium. Příkladem jsou elektrické generátory nebo Stirlingův motor. V chemickém průmyslu působí vodík jako hydrogenační činidlo, které slouží k sycení násobných vazeb organických molekul, např. při ztužování rostlinných olejů. Silně exotermní reakce vodíku a kyslíku (teplota cca 3000°C) se běžně využívá při svařování a řezání kyslíko-vodíkovým plamenem nebo v metalurgii při zpracování těžko tavitelných kovů. V poslední době průmysl stále více využívá vodíku při výrobě amoniaku z prvků. Reakce probíhá za teplot okolo 500°C, tlaku 10-100MPa a katalyzátoru aktivovaného železa (železo je aktivované oxidem hlinitým  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo oxidem draselným  $\text{K}_2\text{O}$ ). Amoniak je dnes nejpoužívanějším rostlinným hnojivem. Reakcí vodíku s chlorem vzniká kyselina chlorovodíková, která se v průmyslu používá k mnoha reakcím a syntézám.

Vodík jako zdroj energie představuje pravděpodobně budoucnost energetiky a dopravy. V posledních letech roste zájem o vodík v automobilovém průmyslu, kde slouží

především jako nosič energie, zejména ve spojení s palivovými články nebo k modifikaci spalovacích procesů. Při spalování vodíku vzniká vedle značného energetického zisku pouze ekologicky naprosto nezávadná voda. Automobilové motory na bázi spalování plynného vodíku jsou v současné době předmětem intenzivního výzkumu předních světových výrobců motorů.

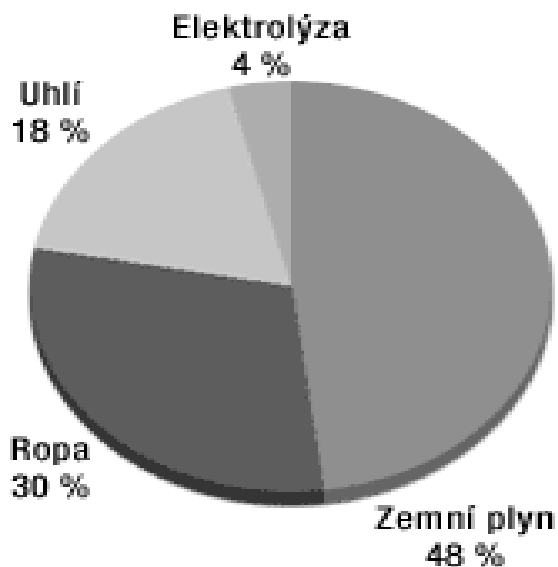
Zdokonalení a zlevnění palivového článku postupně umožňuje širší nasazení vodíku. V tomto energetickém zařízení dochází k přímé přeměně energie z chemické reakce vodíku s kyslíkem na energii elektrickou. Jako paliva se přitom používá plynného vodíku, kyslík je u některých článků dodáván z atmosféry jako při normálním hoření. Účinnost tohoto procesu dosahuje v současné době hodnoty 60%, což je podstatně více, než při spalování vodíku s následným využitím vzniklého tepla pro výrobu elektrické energie. Nevýhodou současných vodíkových palivových článků je stále jejich vysoká cena a fakt, že proces je doposud značně citlivý vůči katalytickým jedům a vyžaduje použití velmi čistých chemikálií. Proto se vodíkové palivové články od šedesátých let 20. století využívají především v kosmických technologiích (například pro raketoplán).

V současné době se roční spotřeba vodíku odhaduje na 50 miliard tun ročně. Spotřeba vodíku stále vzrůstá a během několika příštích let se očekává nárůst až o 10 % ročně. Proto je věnována pozornost zvýšení produkce vodíku.[2]

## 2 Výroba vodíku

Vodík může být vyráběn mnoha způsoby z širokého spektra vstupních zdrojů. V celosvětové produkci v minulosti dominovala výroba vodíku z fosilních paliv (parciální oxidace ropných frakcí, zplyňování uhlí a parní reformování zemního plynu)

Obrázek 1 Zastoupení výroby vodíku v %.



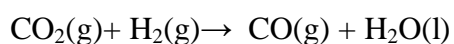
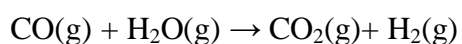
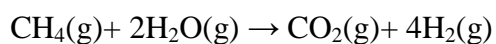
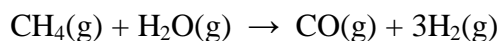
V současné době se 90 % vodíku vyrábí tzv. parním reformováním. Důvodem je vysoká efektivita procesu a nízké provozní i výrobní náklady. Nejčastější surovinou pro parní přeměnu je zemní plyn. Další často využívaný způsob výroby vodíku je zplyňování uhlí (koks) nebo parciální oxidace ropných frakcí. Výhodné je získávat vodík jako vedlejší produkt při reformování benzinů a dehydrogenaci organických látek (methan, ethan, propan, parafíny, aromatické uhlovodíky, cykloalkany, atd.). Pro úplnost jsou výroby vodíku shrnuty v tabulce 1. podle druhu surovin.

Tabulka 1 Způsoby výroby vodíku podle druhu surovin

Rozdělení výroby vodíku podle druhu surovin	
Uhlovodíky	Ostatní látky
Štěpení vodní parou	Rozklad vodní páry
Parciální oxidace	Termický rozklad vody
Konverze vodního plynu	Rozklad amoniaku
Koksárenský plyn	Rozklad methanolu
Reformování benzinů	Elektrolýza vody, kyselin, chloridu sodného
Pyrolýza	
	Fotoelektrochemické metody získávání vodíku
	Získávání vodíku z biomasy
	Biologické způsoby výroby vodíku
	Moderní procesy pro výrobu vodíku

## 2.1 Štěpení uhlovodíků vodní parou (parní reformování)

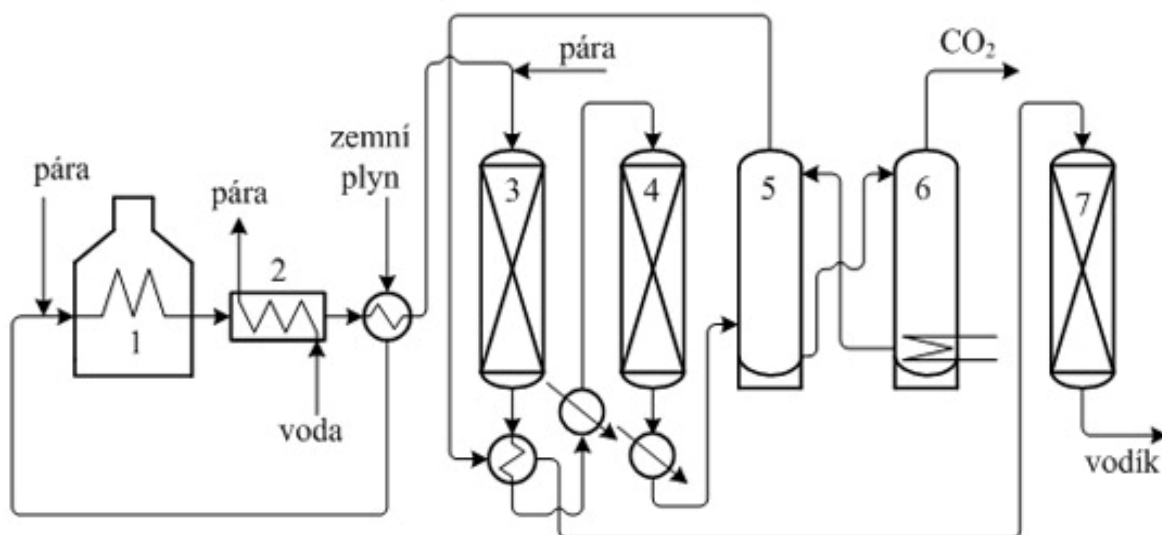
Při parním reformování uhlovodíků se nejčastěji jako výchozí surovina používá zemní plyn. Jeho nevýhodou je, že patří mezi vyčerpatelné zdroje. Při této výrobě probíhají reakce:



Parní reformování může probíhat při teplotách 1200 – 1400 °C nebo v přítomnosti katalyzátoru Ni/MgO při teplotách 700 – 900 °C. Katalytický rozklad vyžaduje odsířenou surovinu.

Obrázek 2 Schéma parního reformování methanu

(1 – pec, 2 – kotel na výrobu páry, 3 – vysokoteplotní konvertor CO, 4 – nízkoteplotní konvertor CO, 5 – absorbér CO<sub>2</sub>, 6 – desorbér CO<sub>2</sub>, 7 – metanizér)



Reakční produkty o teplotě cca 750 °C se vedou přes kotel na výrobu páry a výměník, kde se ochladí na cca 360 °C do konvertorů. V konvertorech reaguje oxid uhelnatý s vodní parou na oxid uhličitý. Tato exotermní reakce se obvykle realizuje ve dvou stupních. V prvním, tzv. vysokoteplotním stupni se používají katalyzátory na bázi oxidů železa a chromu, které jsou odolnější vůči sirným nečistotám. Ve vysokoteplotním konvertoru dojde v důsledku probíhající exotermní reakce ke zvýšení teploty produktů na cca 500 °C. Zvýšená teplota zmenšuje rovnovážný výtěžek CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>, proto se produkty ochladí a vedou do nízkoteplotního konvertoru. V nízkoteplotním konvertoru, který je naplněn vysoce aktivním měděným katalyzátorem, dojde při teplotě 180 - 230 °C ke snížení koncentrace oxidu uhelnatého až na 0,2 - 0,3 obj%.

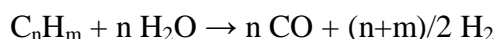
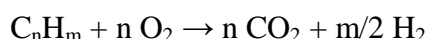
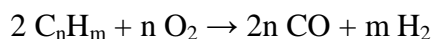
Plynné produkty se na výstupu z nízkoteplotního konvertoru ochladí a vedou se do absorbéru, kde se pomocí ethanolaminu nebo jiným způsobem vypere CO<sub>2</sub>. Vodík používaný pro hydrogenace nesmí obsahovat kyslíkaté sloučeniny, proto se zbytky CO a CO<sub>2</sub> obsažené v plynu převedou zpět na methan v methanizačním reaktoru při teplotě okolo 400 °C. Tento krok je prováděn na pevném loži niklového katalyzátoru (10 - 20

hm%. niklu naneseného na nosiči). Obě reakce jsou exotermní, pokud je koncentrace CO a CO<sub>2</sub> v surovém plynu větší než 3 obj.% je nutno reakční směs chladit.

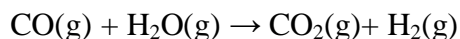
## 2.2 Parciální oxidace uhlovodíků

Parciální (částečná) oxidace uhlovodíků patří mezi rozšířené způsoby výroby syntézních plynů a vodíku. Jako surovinu lze použít plynné i kapalně frakce z různých procesů zpracování ropy. Nejčastěji se zplyňují těžké ropné frakce (vakuové zbytky, zbytky z termického a katalytického štěpení), které se obtížně prodávají. Mohou být použity suroviny od methanu až po mazut.

Surovina (obecně C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) se zplyňuje kyslíkem a vodní parou při teplotách 1300 – 1500 °C a tlaku 3 – 8 MPa podle rovnic:



Zplyňování kyslíkem je vysoce exotermní reakce. Zplyňování vodní parou je endotermní reakce a vzniká větší množství vodíku než při zplyňování kyslíkem. V porovnání s parním reformováním při parciální oxidaci vzniká více CO, proto se tento proces někdy doplňuje konverzí CO vodní parou probíhající podle rovnice:

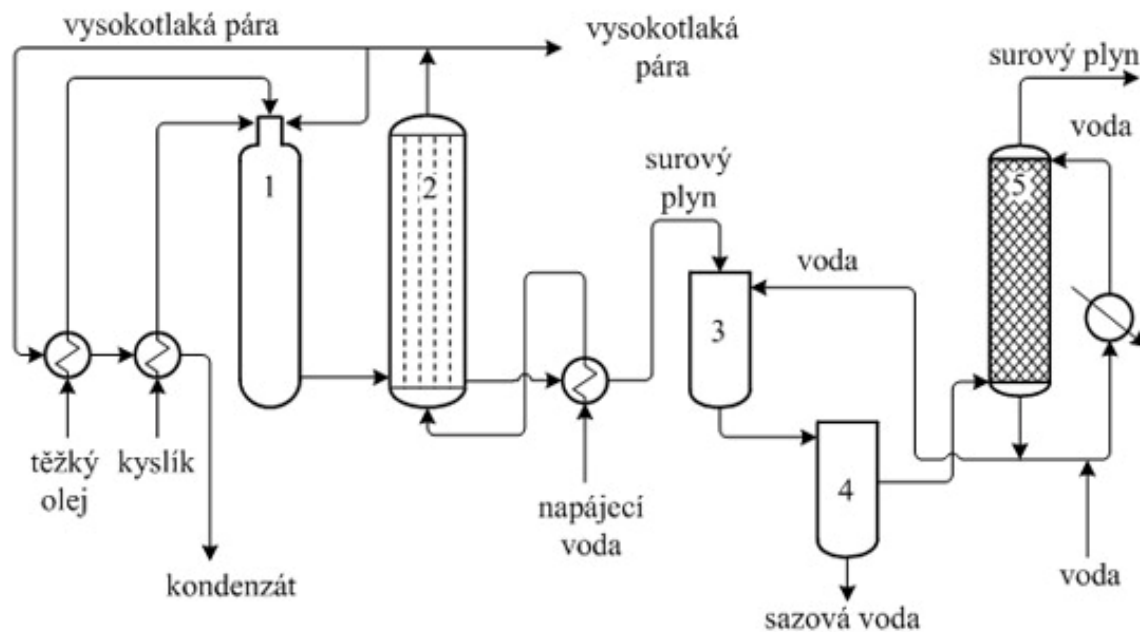


Parciální oxidací různých surovin se vždy tvoří plynná směs obsahující CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a ze sirných sloučenin H<sub>2</sub>S. Jako vedlejší nežádoucí produkt vznikají saze. Množství sazí narůstá s molekulovou hmotností nástřiku. Při zplyňování methanu vzniká cca 0,02 hm.% sazí a při zplyňování ropných zbytků (mazut) vzniká 1 -3 hm.% sazí.



Obrázek 3 Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů

( 1- generátor, 2- kotel na výrobu páry, 3- chladič, 4- separátor, 5- pračka)



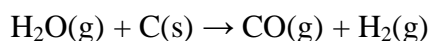
Při parciální oxidaci těžkých ropných zbytků (olejů) se předehřátý těžký olej rozprašuje v hořácích do proudu předehřáté směsi kyslíku a vodní páry (hmotnostní poměr těžký olej : kyslík : vodní pára bývá 1 : 1,05 : 0,35). Zplyňovací reaktor (generátor) je vertikální prázdná ocelová nádoba se žáruvzdornou vyzdívkou. Horký generátorový plyn se vede do kotle na výrobu vodní páry, kde se ochladí na 260°C a současně se zde vyrobí vysokotlaká pára o tlaku 12 MPa. Generátorový plyn se poté v chladiči ochladí nástřikem vody. Potom dojde k odstranění větší části sazí, jejichž zbytek se odstraní ve vodní pračce. Z vyrobeného surového generátorového plynu se vypere kyanovodík a sulfan, a pak se oxid uhelnatý zkonvertuje na oxid uhličitý. Složení plynů získaných parciální oxidací mazutu (obj.%) jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2 Složení plynů (obj. %) získaných parciální oxidací mazutu

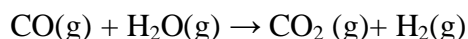
Složka	Surový generátorový plyn	Za vypírkou CO <sub>2</sub>	Za metanizací
CO <sub>2</sub>	6,7	0,1	<0,001
CO	46,0	0,4	
H <sub>2</sub>	49,3	98,1	98,1
CH <sub>4</sub>	0,2	0,2	0,8
N <sub>2</sub> + Ar	1,1	1,2	1,2
H <sub>2</sub> S	0,7	< 0,002	<0,002

### 2.3 Konverze vodního plynu

Vodní plyn (syntézní plyn) je směs CO + H<sub>2</sub>. Vzniká reakcí koksu s vodní parou podle reakce:



Reakce dále pokračuje konverzí oxidu uhelnatého za přítomnosti katalyzátorů (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apod.) při teplotách 400 - 500°C. Při konverzi probíhá reakce:



Vzniklý oxid uhličitý se odstraňuje vypíráním ve studené vodě, v alkalických roztocích (soda, potaš, apod.). Zbytky CO a CO<sub>2</sub> se odstraňují hydrogenací na Ni katalyzátorech při teplotách 800 - 900°C, kdy z obou oxidů vzniká methan. Množství CO lze také odstranit vypíráním amoniakálním roztokem měďných solí (mravenčan, uhličitán). Syntézní plyn se může také vyrábět zplyňováním uhlí, koksu nebo parním reformováním či parciální oxidací ropných frakcí.

### 2.4 Reformování benzinů

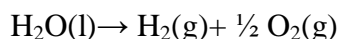
Při reformování benzinů dochází k přeměně nízkooktanových na vysokooktanové benziny cyklizací a dehydrogenací v přítomnosti platinových katalyzátorů. Vodík je při reformování odpadním produktem.

## 2.5 Koksárenský plyn

Koksárenský plyn je produktem vysokoteplotní karbonizace černého uhlí (dále vzniká dehet, koks a karbonizační voda). Tento plyn po odstranění  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  obsahuje jako spalitelné složky vodík, methan, a oxid uhelnatý a malé množství nenasycených uhlovodíků. Obsah vodíku je až 60% a proto lze koksárenský plyn využít jako zdroj vodíku po předčištění přímo pro řadu operací. Nebo předčištěním a ochlazením na teplotu -160°C lze získat vodíko-dusíkovou frakci. Zbytky CO a dalších složek se odstraňují adsorpcí na aktivním uhlí nebo na molekulových sítích, absorpcí v měďných roztocích nebo v kapalném dusíku, příp. difúzí membránami.

## 2.6 Elektrolýza vody, kyselin nebo chloridu sodného

Jednoduchou a účinnou metodou je elektrolýza vody. Je to proces, při kterém se voda pomocí elektrické energie štěpí na vodík a kyslík podle následující reakce.



Ve srovnání s ostatními metodami výroby vodíku, je elektrolýza nákladnější technologií. 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.

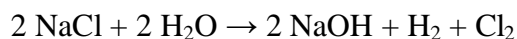
Princip elektrolýzy je následující: dvě molekuly vody jsou redukovány na katodě na jednu molekulu vodíku a dva hydroxylové ionty. Následně ionty putují přes propustnou membránu na anodu, kde jsou vypuštěny jako  $\frac{1}{2}$  molekuly kyslíku a jedna molekula vody. Kyslík a vodík odcházejí z elektrod jako plyny. Účinnost procesu je 80 – 90%. Zvýšíme-li vodivost vody přidávkem elektrolytu (např. solí), účinnost stoupá. Elektrolýza vody je komerčně prováděna pouze ve velkém měřítku, vodík zde vzniká jako vedlejší produkt a je spotřebován jako zdroj energie.

Další alternativou je vysokotlaká elektrolýza. Výroba kyslíku a vodíku při tlaku 0,6 – 20 MPa má několik výhod (menší výrobní zařízení, snížení spotřeby elektrické energie až o 20%, snížení ztráty napětí apod.) Hlavní nevýhodou je cenově nákladná konstrukce tlakového zařízení.

Při elektrolýze kyseliny chlorovodíkové nebo roztoku chloridu sodného vzniká chlór a na 1 tunu chloru vzniká asi 310 m<sup>3</sup> vodíku. Elektrody mohou být uhlíkové, ale i ze rtuti,

kde vzniklý vodík obsahuje až  $750 \text{ mg/m}^3$  rtuti, avšak ochlazováním a adsorpcí lze koncentraci rtuti snížit na  $0,02 - 0,005 \text{ mg/m}^3$ .

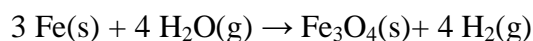
Při elektrolýze chloridu sodného je NaCl disociován na kladné ionty sodíku  $\text{Na}^+$  a záporné ionty chloru  $\text{Cl}^-$ . Elektrody mohou být např. uhlíkové. Elektrické napětí mezi elektrodami usměrní pohyb  $\text{Na}^+$  k záporné elektrodě. Ion  $\text{H}^+$  zde přijme elektron a změní se na elektricky neutrální částici - atom vodíku H, který se sloučí s jiným atomem vodíku za vzniku molekuly  $\text{H}_2$ . Záporné ionty  $\text{Cl}^-$  jsou přitahovány ke kladné elektrodě, zde odevzdají svůj přebytečný elektron a sloučí se za vzniku molekuly  $\text{Cl}_2$ . Reakce je následující:



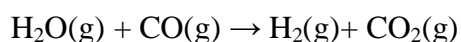
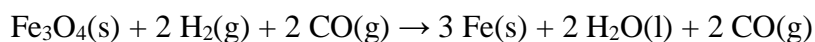
Na záporné elektrodě se z roztoku nevyklučuje pevný sodík (to by se stalo, kdybychom místo vodného roztoku soli použili její taveninu - tímto procesem také lze s úspěchem kovový sodík vyrobit), ale probíhá zde redukce vodíku. Sodíkové kationty zůstávají v roztoku spolu s hydroxidovými anionty - jedná se o výrobu hydroxidu sodného.

## 2.7 Rozklad vodní páry

Rozklad vodní páry se provádí v přítomnosti železa. V podstatě se jedná o reakci:



Regenerace železa (endotermní reakce) probíhá působením vodního plynu (získaný např. z koksu):



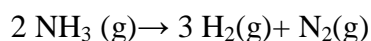
Proces je energeticky náročný (výroba redukčního plynu). Na 1 t  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se získá asi  $30 \text{ t m}^3$  vodíku za hodinu. Jako zdroj Fe se používá vysokoprocentní ruda.

## 2.8 Termický rozklad vody

Termický rozklad vody probíhá při teplotách 2500-3000°C. Tento problém zatím není technicky řešitelný. Dělení reakčních složek by se muselo provádět při vysokých teplotách a na to nejsou vhodné konstrukční materiály.

## 2.9 Rozklad amoniaku

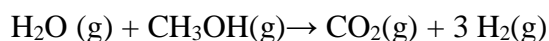
Amoniak se rozkládá v přítomnosti katalyzátorů na bázi niklu při teplotách kolem 950°C podle reakce:



Proces je vhodný pro malé výrobny se spotřebou vodíku kolem 50 kg/den.

## 2.10 Rozklad methanolu

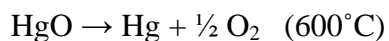
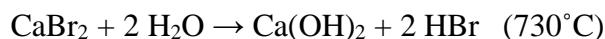
Methanol se štěpí vodní párou v přítomnosti katalyzátorů na bázi ZnO a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při teplotách 300 až 400°C a tlaku 3 MPa.



Účinnost přeměny je až 90%. Jedná se o velmi pružnou výrobu a její výkon lze měnit v rozmezí 20-100%. Na výrobu 1 m<sup>3</sup> vodíku se spotřebuje asi 0,5 kg methanolu.

## 2.11 Moderní procesy pro výrobu vodíku

Jedná se o kombinaci termických a elektrochemických procesů, s využitím anorganických sloučenin. Např. proces Mark [2]:



## 2.12 Fotoelektrochemické metody získávání vodíku

Fotoelektrochemický systém je založený na kombinaci využití sluneční energie ve fotovoltaičném článku a elektrolýzy vody. Systém je složený z fotovoltaičného článku a Pt elektrody, které jsou ponořeny v roztoku elektrolytu. Polovodič absorbuje sluneční energii, vytváří elektrolytickou reakci s produkcí vodíku na polovodičové elektrodě a kyslíku na kovové elektrodě.

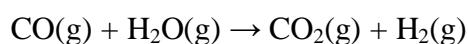
## 2.13 Získávání vodíku z biomasy

Získávání vodíku z biomasy je proces s velkým potenciálem. Vodík lze získat termickou (zplyňování, pyrolýza) i biologickou (fermentace, anaerobní a metabolické procesy) cestou.

Pro zplynění biomasy je v současné době používáno mnoho technologií. Jednou ze základních metod je zplyňování v generátorech s pevným ložem. Tento způsob je méně investičně náročný, avšak je použitelný 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 bio-paliva. Popelové zbytky se odvádějí ze spodní části reaktoru. Nevýhodou tohoto systému je značná tvorba dehtových látek, fenolů apod., jejichž odstranění představuje největší problém.

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 2,2 MPa.

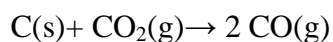
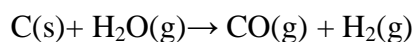
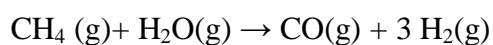
Tlakové zplyňování biomasy vychází bezprostředně z vývoje zplyňovacích technologií uhlí, v nichž byly z mnoha důvodů používány výlučné tlakové generátory. Obecně menší jednotkové výkony zařízení s biomasou a její specifické vlastnosti vedou k tomu, že v současné době je dáována přednost systémům s atmosférickým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



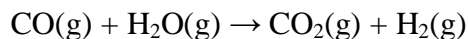
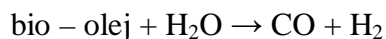
## 2.14 Pyrolýza organických látek

Pyrolýza je fyzikálně – chemický děj, při kterém probíhá rozklad organických materiálů za nepřístupu médií obsahujících kyslík. Štěpí se na nízkomolekulární produkty ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{H}_2\text{O}$ ) a tuhý zbytek. Z technologického hlediska lze pyrolytické procesy rozdělit dle dosahované teploty na nízkoteplotní ( $< 500^\circ\text{C}$ ), středněteplotní ( $500 - 800^\circ\text{C}$ ), vysokoteplotní ( $> 800^\circ\text{C}$ ).

Příklad některých reakcí probíhajících při pyrolýze:



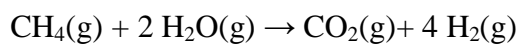
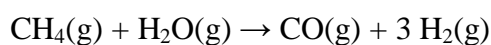
Rychlá pyrolýza je v současné době považována za jeden z vysoce progresivních procesů ve skupině technologií, které mění biomasu ve formě dřeva a jiných odpadních materiálů na produkty vyšší energetické úrovně, jako jsou plyny, kapaliny a pevné látky. Správný průběh pyrolytického procesu je závislý na extrémně rychlém přívodu tepla do suroviny, udržování 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 reformováním oleje probíhá při teplotě  $750 - 850^\circ\text{C}$  s použitím Ni nebo Ni/Al katalyzátorů a lze ho popsat následujícími reakcemi [1]:



## 2.15 Biologické způsoby výroby vodíku

Parní reformování methanu je nejběžnější a nejlevnější způsob výroby vodíku z methanu. Methan je součástí bioplynu, který vzniká při anaerobní digesti organických materiálů.

Parní reformování se provádí v peci při teplotě 750 - 800°C a tlaku 3-5 MPa v trubkách naplněných katalyzátorem na bázi oxidu nikelnatého. Surovina (methan) reaguje s vodní parou za vzniku oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodíku podle reakcí:



Reformování se provádí v přebytku vodní páry cca 3:1, aby nedocházelo k usazování uhlíku na katalyzátoru.



### 3 Výroba vodíku z ethanolu

Mezi různými výchozími látkami je ethanol velmi atraktivní díky jeho dostupnosti, nízké toxicitě a relativně bezpečnému skladování. Ethanol vyprodukovaný kvašením biomasy je v dnešní době úspěšný obnovitelný zdroj energie. Zdrojem biomasy je veškerá vegetace (zelenina, ovoce, stromy, tráva, apod.) a organické látky komunálního odpadu. Možné reakční přeměny ethanolu jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 Způsoby přeměny ethanolu

Typ přeměny	Rovnice	Poznámka
Parní reformování s dostatečným množstvím páry a nedostatečným množstvím páry	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$ $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$ $C_2H_5OH + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + H_2O$	Ideální reakce, nejvyšší produkce vodíku Vznik nevhodných produktů, nízká přeměna ve vodík
Dehydrogenace	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	Obvyklá produkce vodíku v praxi, vznik ethylenoxidu
Rozklad ethylenoxidu Parní přeměna ethylenoxidu	$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$ $C_2H_4O + H_2O \rightarrow 3H_2 + 2CO$	
Dehydratace	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ $C_2H_4 \rightarrow$ polymerní odpad	Nežádoucí reakce, vznik polymerního odpadu
Rozklad	$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$ $2 C_2H_5OH \rightarrow C_3H_6O + CO + 3H_2$ $C_2H_5OH \rightarrow 0.5CO_2 + 1.5CH_4$	Nízká produkce vodíku
Reakce produktů z rozkladu Methanace Rozklad methanu	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$	
Vodní plynová konverze	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	redukce koksu, zvýšení produkce vodíku

Výběr katalyzátoru hraje klíčovou roli při těchto procesech. Každý katalyzátor má jiné reakční výsledky. Aktivní katalyzátory by měly maximalizovat selektivitu na vodík a snížit tvorbu koksu a CO. Z ušlechtilých kovů se nejčastěji používá platina, paladium, rhodium, ruthenium a z neušlechtilých kovů nikl a kobalt. Aktivitu a životnost katalyzátoru významně ovlivňuje výběr správného nosiče katalyzátoru. Uplatnění zde najdou MgO, ZnO, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. [3]

### 3.1 Parní reformování ethanolu

Parní reformování je endotermický proces za nepřítomnosti plynu obsahujícího kyslík. Dochází k přeměně ethanolu pomocí vodní páry na vodík a vedlejší produkty.

#### 3.1.1 Parní reformování ethanolu při nízkých teplotách

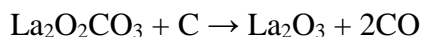
Reformování ethanolu při nižších teplotách se zatím provádí za laboratorních podmínek. Mezi katalyzátory zde má uplatnění kobalt. Podporuje distribuci produktu a je stabilizovaný na MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> nosičích. Jako nejvýhodnější katalyzátor se jeví Co/ZnO. Při reakci vzniká nejmenší množství CO. Selektivita na vodík je 71,3% a selektivita na CO<sub>2</sub> je 20,2%. Díky získání relativně čistého vodíku se reakční mechanismy při reakčních teplotách do 400°C jeví jako velice výhodné. Snížení tvorby koksu a aktivita katalyzátoru se zvýší přidáním bromzlatitanu sodného ke Co/ZnO.

Nikl se používá v rozsahu teplot 250 až 350°C. Chování Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalyzátorů vede až k 100% konverzi ethanolu, ale selektivitě na methan 20-30%. Při porovnání Co a Ni, se zdá jasné, že Ni pracuje jiným mechanismem propagace tvoření methanu. Dochází k dehydrogenaci ethanolu a jeho rozkladu na CO a CH<sub>4</sub>. Přídavek Cu ke katalyzátoru snižuje produkci CH<sub>4</sub>. Reakce ethanolu přes vzácné kovy Rh-Pt/CeO<sub>2</sub>, Pd/C a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jsou známy velmi vysokou aktivitou v aktivaci vazby C-C, ale nedosahují vysoké produkce vodíku. [4]

### 3.1.2 Parní reformování ethanolu při vysokých teplotách

Proces parního reformování při vysokých teplotách (od 650°C výše) je velice atraktivní. Nabízí možnost přímého spojení s MCFC (Molten carbonate fuel cell) systémem, který můžeme přirovnat k palivovému článku. Systém zde využívá teplo vytvořené na elektrodě k produkci vodíku. Z elektrolytu zde vzniká uhličitán, který způsobuje dezaktivaci katalyzátoru. Při vysokých teplotách je vhodné použít katalyzátory složené z Ni, Co a Rh.

Ni katalyzátory podporované na nosičích La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a MgO stabilizují aktivitu katalyzátoru. Při použití La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byly Ni částičky pokryty tenkou vrstvou La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, které čistí kovový povrch katalyzátoru od uhlíkových usazenin podle reakce:



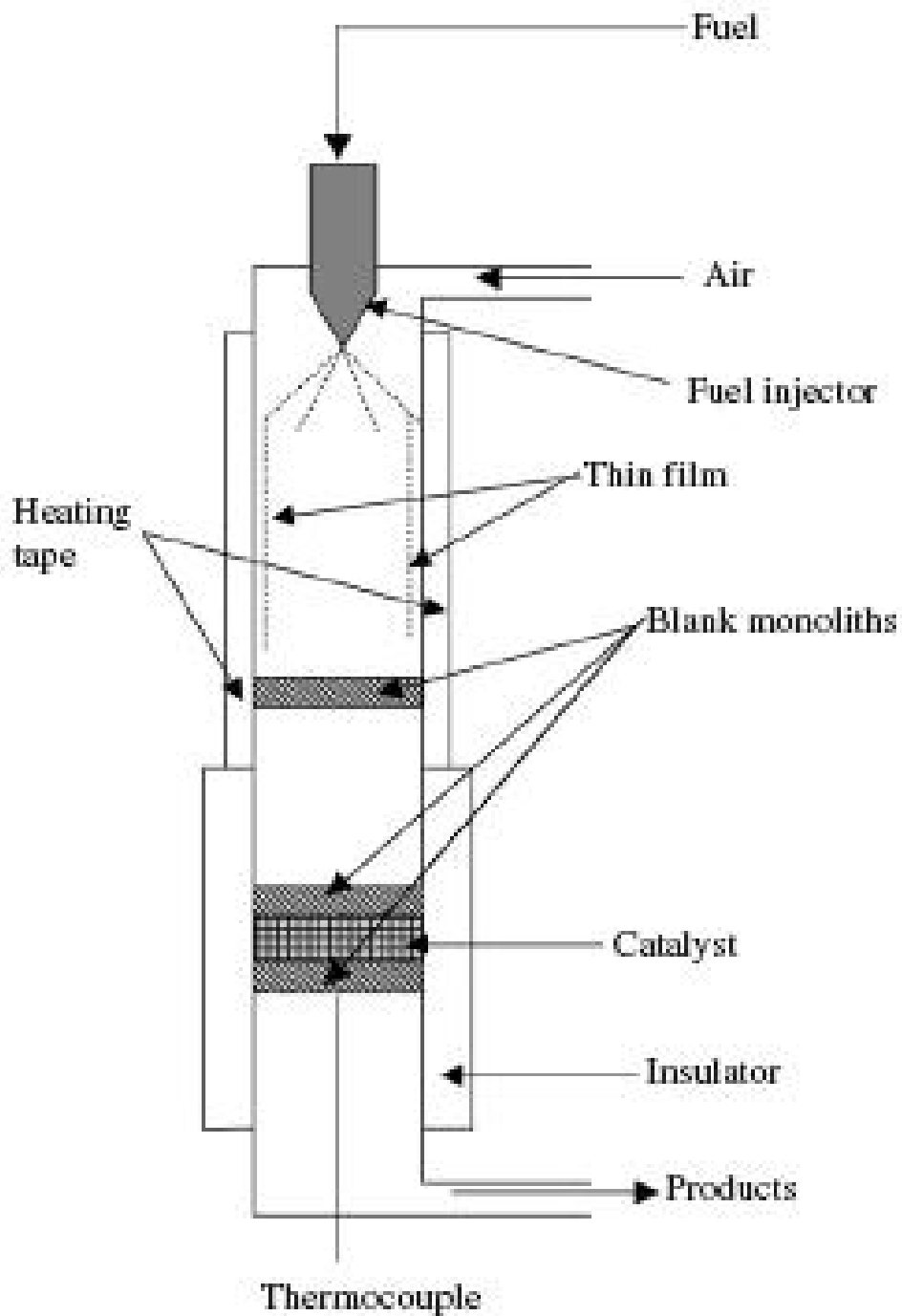
Katalyzátor Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tvoří nejvíce stabilní systém, ale selektivita na vodík je nižší než 77% kvůli tvoření patrného množství CH<sub>3</sub>CHO a CH<sub>4</sub>.

Parní reformování ethanolu přes operativní systém MCFC při 650°C, podporují katalyzátory Ni, Pd, Rh na MgO nosiči. Nejvýkonnější se jeví Ni/MgO, který získává celkovou konverzi ethanolu a dosahuje selektivity na vodík vyšší než 96%. [8] Přidání alkálie (Li, K) stabilizuje katalyzátor.

Parní reformování ethanolu při vysoké teplotě přes vzácné kovy jasně ukazuje vysokou stabilitu a aktivitu katalyzátorů. Katalyzátor Pd/MgO je charakterizován vyšší rychlostí tvorby koksu a je méně aktivní ke konverzi methanu, což ovlivňuje tvorbu vodíku. Zatímco Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> má za přítomnosti oxidu hlinitého tvorbu koksu daleko menší.

Katalyzátory obsahující Ru jsou charakterizovány vysokou selektivitou na CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Vhodné nosiče pro Ru katalyzátor jsou stále předmětem výzkumu.

Obrázek 4 Schéma reaktoru pro parní přeměnu ethanolu



Ethanol je přiváděn vstřikovačem do reaktoru. Kuželovým rozptylovačem dochází k rozptylu ethanolu na kapičky o průměru 100  $\mu\text{m}$ . Kapičky vytvářejí tenkou vrstvu tekutého paliva na vnitřních stěnách reaktoru. Tenká vrstva ethanolu absorbuje teplo z vyhřívaných stěn reaktoru a dochází k odpařování ethanolu. Páry ethanolu jsou společně s vodní parou dále hnány přes katalyzátor, kde dojde k rozložení na produkty, především vodík. Podle zvoleného katalyzátoru a dané teploty (dosahuje až 1100K) se mění výsledná konverze ethanolu a selektivita na vodík.[5]

### 3.1.3 Katalyzátory pro parní reformování ethanolu z ušlechtilých kovů

Katalyzátory z ušlechtilých kovů jsou známy svými vysokými katalytickými aktivitami. Pro parní přeměnu byly značně prostudovány Rh, Ru, Pd a Pt. Katalytický výkon katalyzátorů byl srovnáván při teplotách 872 – 1123 K s hmotnostním složením 0-5 %. Rh ukázal nejlepší katalytický výkon konverze ethanolu na produkci vodíku. Srovnání konverze ethanolu ušlechtilých kovů je znázorněn v Tabulce 4.

Tabulka 4 Srovnání katalyzátorů ušlechtilých kovů

Katalyzátor	Nosič	Teplota (K)	Pára/ethanol (molar.%)	Konverze ethanolu (%)	Selektivita na vodík (%)
Rh (1wt%)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073	3:1	100	~ 95
(2 wt%)				100	~ 96
Ru (1 wt%)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073	3:1	42	~ 55
(5 wt%)				100	~ 96
Pt (1 wt%)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073	3:1	60	~ 65
Pd (1 wt%)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073	3:1	55	~ 50
Rh (5 wt%)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073	8.4:1	100% na začátku 43% po 100h činnosti	neznámá
Rh (3 wt%)	MgO	923	8.5:1	99 (10h)	~ 91
Pd (3 wt%)	MgO	923	8.5:1	10 (10h)	~ 70
Ru (1 wt%)	CeO <sub>2</sub>	723	Neznámý	nad 90	57 (20 min) 25 (100min)
Rh (1 wt%)	CeO <sub>2</sub>	723			82 (20min) 56 (80min)
Rh (2 wt%)	CeO <sub>2</sub>	573	8:1	58.5	59.7
		673		100	66.3
		723		100	69.1
Rh (2 wt%)	ZrO <sub>2</sub>	573	8:1	100	57.4
		723		100	70.3

### 3.1.4 Katalyzátory pro parní přeměnu ethanolu z neušlechtilých kovů

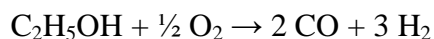
Srovnání konverze ethanolu a selektivity na vodík katalyzátorů z neušlechtilých kovů jsou znázorněny v tabulce 5:[6]

Tabulka 5 Srovnání použití katalyzátorů neušlechtilých kovů

Katalyzátor	Nosič	Teplota (K)	Pára/ethanol (molar.%)	Konverze ethanolu (%)	Selektivita na vodík (%)
Ni (20wt%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	3:1	35	70
		1073		100	95
Ni (20wt%)	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973	3:1	77	87
		1073		100	96
Ni (20.6wt%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	523	3:1	81.9	43.1
Ni (16.1wt%)	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	523	3:1	76	44
Ni (15.3 wt%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	523	3:1	80.7	49.5
Ni (35 wt%)	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	6:1	100	91
Ni (3.8 wt%)	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (823 K)	723	3:1	96.6	61.5
		923		100	89
Ni (3.8 wt%)	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (973 K)	723	3:1	100	0
		823		99.2	67.3
		923		100	87.4
Ni (10 wt%)	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	923	8:1	100	78.2
	MgO			100	82.2
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			100	89.3
	ZnO			100	89.1
Co (10 wt%)	ZnO	623	4:1	100 (75h)	73.4
Co (10 wt%) + Na(0.06 wt%) + Na(0.23 wt%) + Na(0.78 wt%)	ZnO	673	13:1	100	72.1
				100	73.4
				100	74.2
Co (8 wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673	3:1	74	60-70
Co (18 wt%)				99	63-70
Co (8 wt%)	SiO <sub>2</sub>	673	3:1	89	62-70
Co (18 wt%)				97	69-72

### 3.2 Parciální oxidace

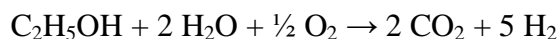
Vodík může být získaný částečnou oxidací ethanolu při teplotě 773K podle následující reakce:



Selektivita na vodík částečné oxidace ethanolu je nízká. Výsledky parciální oxidace potvrzují, že vodíková produkce je značně ovlivnitelná reakční teplotou. Proto musí být provozní stav přizpůsobený k tomu, aby dosáhl nejúčinnějšího procesu. Zaměřeno na maximální produkci vodíku a ochuzování tvorby CO. Parciální oxidace je atraktivní kvůli rychlému začátku a celkovému času reakce. Reaktory pro parciální oxidaci jsou více kompaktní než parní reformátory od doby, kdy už nepotřebují nepřímé přidání tepla z tepelného výměníku.[7]

### 3.3 Autothermální reformování ethanolu

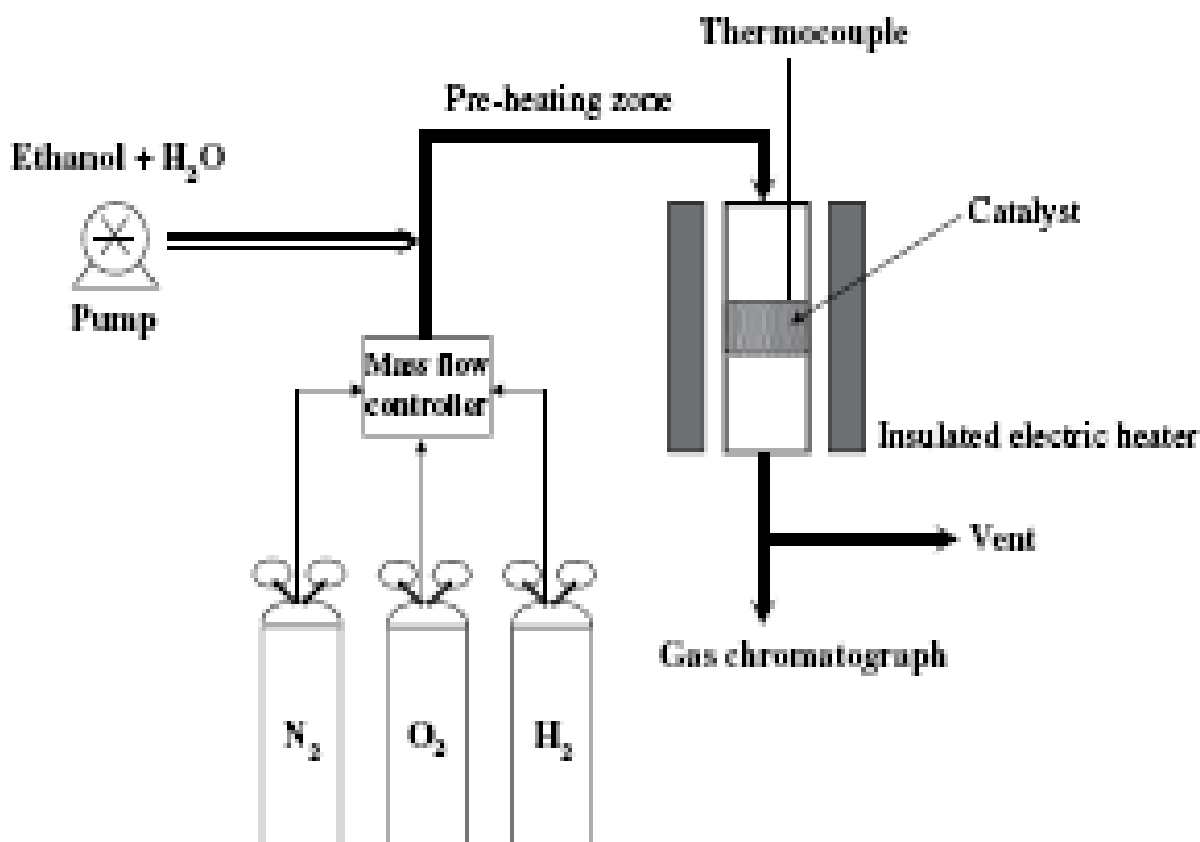
Autothermální reformování neboli oxidační parní reformování je kombinace oxidace a parního reformování. Celková reakce autothermálního reformování ethanolu je popsána rovnicí:



Tato reakce nám maximalizuje produkci vodíku. Konverze ethanolu a selektivita na vodík velmi kolísá podle typu katalyzátoru.



Obrázek 5 Schéma zařízení autothermálního reformování ethanolu



Autothermální reformování ethanolu se uskutečňuje v reaktoru s pevným ložem za atmosferického tlaku. Katalyzátor se vloží do trubkovitého reaktoru, který je obklopen izolovaným elektrickým ohříváčem. Potom se redukuje smíšeným proudem H<sub>2</sub> (10ml/min.) a N<sub>2</sub> (30ml/min.) při 600°C po 3 hodiny. Ethanol a voda se použítí přes předehřívací zónu, aby se dostatečně odpařovaly. Dále páry vedou do reaktoru kontinuálně pouštěným N<sub>2</sub> (30ml/min.) jako přepravcem. Přítokový poměr H<sub>2</sub>O/Ethanol a O<sub>2</sub>/Ethanol jsou ustáleny na 3.0/0.5 každý zvlášť. Doba kontaktu je min/mol<sub>ethanolu</sub> při množství 175 g katalyzátoru. Reakční produkty jsou pravidelně vzorkované a analyzované v on-line plynovém chromatografu (Young Lin ACME 6000), který je vybaven tepelně vodivostním detektorem. Experimentální podmínky a výsledky použitých katalyzátorů pro autothermální reformování ethanolu jsou shrnuty v tabulce 6.[8]

Tabulka 6 Katalyzátory pro autothermální reformování ethanolu

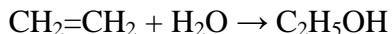
Katalyzátor	Nosič	Teplota (K)	Kyslík/pára/ethanol (molar. %)	Konverze ethanolu (%)	Selektivita na vodík (%)
Ni <sub>5</sub> Rh <sub>1</sub>	CeO <sub>2</sub>	873	0.4/4/1	100	55
Pd	ZnO	723	0/13/1	100	73.1
			0.5/13/1	100	60.9
	SiO <sub>2</sub>	723	0/13/1	95.7	39.2
			0.5/13/1	48.7	34.7
CuNiZnAl	NiI	573	0.4:3:1	85 – 95 závisí na Cu/Ni	50
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	948	0.36/2.28/1	73.3	25(1.6NL/h)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La			69.1	1.86 NL/h
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce			94.8	5.36 NL/h
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La-Ce			87.2	2.58 NL/h
Ni (11 wt%) (20 wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	0.68/1.6/1	100	45
				100	95
Ni <sub>19.4</sub> Cu <sub>0.6</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973	0.68/1.6/1	100	98
Ni <sub>19.4</sub> Cr <sub>0.6</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973	0.68/1.6/1	94	47
Ni <sub>19.4</sub> Zn <sub>0.6</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973	0.68/1.6/1	100	53
Ni <sub>19.4</sub> Fe <sub>0.6</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973	0.68/1.6/1	100	53

## 4 Optimální katalytický systém pro produkci vodíku z ethanolu

V předcházejících kapitolách jsem uvedl veškeré dostupné výroby vodíku. Především jsem se zaměřil na výroby vodíku z ethanolu. Předpokládám, že tyto způsoby jako parní reformování, parciální oxidace a autothermální reformování mohou v budoucnu tvořit důležitý zdroj vodíku. Vyřešit a navrhnout optimální systém pro výrobu vodíku z ethanolu není jednoduché. Musíme brát ohledy na spoustu okolností: zvolit správné reakční zařízení, výchozí látky (ethanol, vodní pára), vhodný katalyzátor (cena, aktivita a životnost), reakční teplotu, která se pohybuje od 400 – 1100 K, konverzi ethanolu, selektivitu na produkty. Všechny tyto problémy v kombinaci nabízejí nespočetné množství výsledků. Najít ten nejvhodnější fungující systém přináší spoustu problémů.

### 4.1 Ethanol

Cílem výroby ethanolu je získat ethanol o různé kvalitě pro potravinářské, farmaceutické, chemické a jiné účely. K výrobě ethanolu se používají dva způsoby výroby. Synteticky se ethanol připravuje katalytickou hydratací ethenu (etylenu).



Jako katalyzátor se používá kyselina trihydrogenfosforečná na oxidu křemičitém. Takto připravený ethanol má mnohem méně nečistot než kvasný a je tedy kvalitnější.

Kvasný neboli fermentační způsob výroby ethanolu je založen na působení enzymů mikrobiální buňky (většinou buněk některých kvasinek) v procesu, kterému se říká lihové kvašení. Při lihovém kvašení dochází k postupnému rozkladu sacharidů enzymy mikroorganismů a uvolňování energie. Lihová fermentace probíhá podle rovnice:



Kvalita takto získaného ethanolu je velmi závislá na výchozí surovině. Následné čištění se provádí v destilačních kolonách. Výroba kvasného ethanolu se v České republice pohybuje v posledních letech kolem 65 000 m<sup>3</sup> (vyjádřeno v množství 100% ethanolu). [9]

## 4.2 Reformování ethanolu

Pro reformování ethanolu použijeme bio-ethanol, abychom vycházeli z levného obnovitelného zdroje. Cena jednoho litru 100% lihu vyrobeného fermentačním způsobem se v současnosti pohybuje okolo 250 Kč. Při parním reformování přes katalyzátory z ušlechtilých kovů mají dobré výsledky Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Při teplotě 1073K dosahují 100 % konverze ethanolu a selektivity na vodík až 96 %. Pro představu by nám z jednoho gramu ethanolu vzniklo přibližně 2,8dm<sup>3</sup> vodíku, avšak ruthenium a rhodium se v přírodě vyskytují vzácně. Díky vysoké ceně těchto kovů nebude výsledná cena vodíku příznivá. Katalyzátory z neušlechtilých kovů Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ZnO, dosahují 100% konverze ethanolu a selektivity na vodík od 78 – 89 % při teplotě 923K. Nikl je sedmý nejrozšířenější prvek na Zemi a jeho cena za poslední dva roky stoupla o 140% na 51800 dolarů za tunu. Katalyzátor Co/ZnO při teplotě 673K dosahuje 100% konverze ethanolu a selektivity na vodík 74 %. Nižší reakční teplota o 300K přináší úsporu energie při vytápění reakčního zařízení. Cena kobaltu je díky menšímu výskytu na Zemi vyšší než u niklu. Použijeme-li všechny tyto katalyzátory v reakčním zařízení pro parní reformování ethanolu z obrázku 4, budou výsledky uspokojivé. Reakční zařízení můžeme uvést do provozu nejen za laboratorních podmínek pro získávání vodíku, ale i ve větším měřítku.

Při autothermálním reformování ethanolu nejlépe reagují páry ethanolu na Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kdy reakce získala 100% konverzi ethanolu a selektivitu na vodík až 95% při 973K. Katalyzátor Pd/ZnO dosahuje také 100% konverze ethanolu, ale selektivity na vodík pouze 73%, avšak při teplotě 723K. U ostatních katalyzátorů nedochází k 100% konverzi ethanolu, problém může být způsoben nižší teplotou nebo nosičem katalyzátoru. Pokud dáme přednost nižší reakční teplotě, vzniká více nežádoucích látek, které zvyšují náklady na čištění produktu.[10]

## 5 Závěr

Tato práce se zabývá výrobou vodíku, který pro budoucnost představuje důležitý zdroj energie. V první části je práce zaměřena na všechny dostupné výroby, z nichž nejpoužívanější jsou štěpení uhlovodíků vodní parou, parciální oxidace uhlovodíků, pyrolýza uhlovodíků a elektrolýza.

Další část pojednává o výrobcích vodíku z obnovitelného zdroje ethanolu, mezi které patří parní reformování, parciální oxidace a autothermální reformování. Porovnáním těchto metod se jako nejvýhodnější jeví autothermální reformování. Tato metoda je kombinací parního reformování a částečné oxidace. Reakce probíhá za přítomnosti kyslíku, který maximalizuje produkci vodíku.

V závěrečné části je nastíněna výroba ethanolu a porovnávání určitých typů katalyzátorů. Z katalyzátorů mají nejpříznivější výsledky katalyzátory na bázi niklu pro autothermální reformování i parní reformování. Nikl je výhodný svou reaktivitou, dostupností na trhu a obsahem v zemské kůře.

Uvedení zařízení pro výrobu vodíku z ethanolu mezi běžné výroby představuje možnost získání obrovského množství vodíku. Při spalování vodíku vzniká značné množství energie a ekologicky nezávadná voda. Budoucnost vodíkových palivových článků najde uplatnění především v automobilovém průmyslu, kde náhrada spalovacích motorů bude hrát velmi důležitou roli pro ochranu životního prostředí.

## 6 Použitá literatura

- [1] S. S. Penner, Step toward the hydrogen economy, Energy 31 (2006)
- [2] <http://www.vodik.wz.cz/vyroba.html>
- [3] Vaidya PD, Rodrigues AE. Insights into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. Chem Eng J 2006;117:39–49.
- [4] J. Sun, X.-P. Qiu, F. Wu, W.-T. Zhu, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 437–445.
- [5] Youn MH, Seo JG, Cho KM, Park S, Park DR, Jung JC, et al. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on Ce-modified mesoporous zirconia: effect of Ce/Zr molar ratio. Int J Hydrogen Energy 2008;33(19):5052–9.
- [6] A. Haryanto, S. Fernando: Current Status of Hydrogen production Techniques by Stream Reforming of Ethanol, Energy and Fuel 2005
- [7] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, J. Power Sources 108 (2002) 53-57.
- [8] Sun J, Qiu XP, Wu F, Zhu WT. H<sub>2</sub> from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for fuel-cell application. Int J Hydrogen Energy 2005;30:437–45.
- [9] Prof. Ing. Pavel Kadlec, DrSc., a kolektiv, Technologie potravin II, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (2002)
- [10] Deluga GA, Salge JR, Schmidt LD, Varykios XE. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming, Science 2004

## Údaje pro knihovní databázi

Název práce	Využití ethanolu při alternativní výrobě vodíku
Autor práce	Lukáš Gardoň
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2009
Vedoucí práce	Ing. Václav Lochař, Ph.D.
Anotace	Tato bakalářská práce se zabývá studiem výroby vodíku pomocí obnovitelného zdroje ethanolu. Práce je v první fázi zaměřena na existující způsoby výroby vodíku. Dále jsou popsány výroby vodíku pomocí parního reformování, autothermálního reformování a parciální oxidace. V poslední části jsou zhodnoceny výroby vodíku pomocí ethanolu.
Klíčová slova	Výroba vodíku Alternativní zdroje Využití bio-ethanolu