

Možnosti skladování alternativních forem vodíku – efektivita dané formy, technologická vyspělost řešení, potenciál nasazení, omezení



Tento výsledek je spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci Programu Národního centra kompetence

NÁZEV VÝSLEDKU

Možnosti skladování alternativních forem vodíku – efektivita dané formy, technologická vyspělost řešení, potenciál nasazení, omezení

PROJEKT

Národní centrum vodíkové mobility (TN02000007)

NÁZEV DÍLČÍHO PROJEKTU

Alternativní formy skladování a transportu vodíku

ZPRACOVATEL

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (VŠB-TUO)

Centrum dopravního výzkumu, v. v. i. (CDV)

Česká vodíková technologická platforma (HYTEP)

České vysoké učení technické v Praze (ČVUT)

ORLEN Unipetrol RPA s. r. o. (ORLEN)

AUTORSKÝ TÝM

Lukáš Prokop, Petra Drímalová, Ľubomíra Machů (VŠB-TUO)

Vojtěch Přikryl, Roman Smutný, Adéla Svejková, Libor Špička, Bronislav Vahalík (CDV)

Jan Sochor (HYTEP)

Ľubomír Krajňák, Michal Malý, Naďa Tylová, Jan Válek (ČVUT)

Ondřej Asztalos, Zahra Gholami, Adam Giurg, Beyza Uçar (ORLEN)

Obsah

1	Úvod	8
2	Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku	10
2.1	Obecné informace	10
2.2	Popis způsobu skladování	20
2.3	Popis zpětného získání vodíku	23
2.4	Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích	24
2.5	Aplikace v podmínkách České republiky	26
2.6	Účinnost skladování a zpětné konverze	27
2.7	Ekonomické aspekty	30
2.8	Ekologické aspekty	32
2.9	Strategická a bezpečnostní opatření	37
2.10	Legislativní omezení	38
2.11	Technická a technologická omezení	39
2.12	Shrnutí	47
	Použité zkratky	49
	Seznam literatury	50
3	Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku	63
3.1	Obecné informace	63
3.2	Popis způsobu skladování	68
3.3	Popis zpětného získání vodíku	81
3.4	Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích	89
3.5	Aplikace v podmínkách České republiky	91
3.6	Účinnost skladování a zpětné konverze	93
3.7	Ekonomické aspekty	95
3.8	Ekologické aspekty	97
3.9	Strategická a bezpečnostní opatření	99
3.10	Legislativní omezení	101
3.11	Technická a technologická omezení	104
3.12	Shrnutí	105
	Použité zkratky	108
	Seznam literatury	110

4	Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku	124
4.1	Obecné informace.....	124
4.2	Popis způsobu skladování	134
4.3	Popis zpětného získání vodíku	136
4.4	Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích	138
4.5	Aplikace v podmínkách České republiky	140
4.6	Účinnost skladování a zpětné konverze.....	142
4.7	Ekonomické aspekty	144
4.8	Ekologické aspekty	146
4.9	Strategická a bezpečnostní opatření	148
4.10	Legislativní omezení.....	150
4.11	Technická a technologická omezení	151
4.12	Shrnutí.....	153
	Použité zkratky	155
	Seznam literatury	156
5	Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku	166
5.1	Obecné informace.....	166
5.2	Popis způsobu skladování	168
5.3	Popis zpětného získání vodíku	170
5.4	Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích	171
5.5	Aplikace v podmínkách České republiky	172
5.6	Účinnost skladování a zpětné konverze.....	173
5.7	Ekonomické aspekty	175
5.8	Ekologické aspekty	176
5.9	Strategická a bezpečnostní opatření	177
5.10	Legislativní omezení.....	178
5.11	Technická a technologická omezení	179
5.12	Shrnutí.....	181
	Použité zkratky	182
	Seznam literatury	183
6	Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku	184
6.1	Obecné informace.....	184
6.2	Popis způsobu skladování	190

6.3	Popis zpětného získání vodíku	191
6.4	Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích	193
6.5	Aplikace v podmínkách České republiky	194
6.6	Účinnost skladování a zpětné konverze.....	195
6.7	Ekonomické aspekty	196
6.8	Ekologické aspekty	197
6.9	Strategická a bezpečnostní opatření	198
6.10	Legislativní omezení.....	201
6.11	Technická a technologická omezení	202
6.12	Shrnutí.....	203
	Použité zkratky.....	205
	Seznam literatury	206
7	Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku.....	207
7.1	Obecné informace.....	207
7.2	Popis způsobu skladování	210
7.3	Popis zpětného získání vodíku	211
7.4	Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích	213
7.5	Aplikace v podmínkách České republiky	215
7.6	Účinnost skladování a zpětné konverze.....	216
7.7	Ekonomické aspekty	217
7.8	Ekologické aspekty	218
7.9	Strategická a bezpečnostní opatření	219
7.10	Legislativní omezení.....	220
7.11	Technická a technologická omezení	221
7.12	Shrnutí.....	223
	Použité zkratky.....	225
	Seznam literatury	226
8	Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku	229
8.1	Obecné informace.....	229
8.2	Popis způsobu skladování	233
8.3	Popis zpětného získání vodíku	237
8.4	Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích	241
8.5	Aplikace v podmínkách České republiky	245

8.6	Účinnost skladování a zpětné konverze.....	246
8.7	Ekonomické aspekty	247
8.8	Ekologické aspekty	249
8.9	Strategická a bezpečnostní opatření	250
8.10	Legislativní omezení.....	252
8.11	Technická a technologická omezení	253
8.12	Shrnutí.....	255
	Použité zkratky	257
	Seznam literatury	258
9	Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku.....	261
9.1	Obecné informace.....	261
9.2	Popis způsobu skladování	266
9.3	Popis zpětného získání vodíku	269
9.4	Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích	276
9.5	Aplikace v podmínkách České republiky	280
9.6	Účinnost skladování a zpětné konverze.....	281
9.7	Ekonomické aspekty	282
9.8	Ekologické aspekty	283
9.9	Strategická a bezpečnostní opatření	284
9.10	Legislativní omezení.....	286
9.11	Technická a technologická omezení	287
9.12	Shrnutí.....	290
	Použité zkratky	292
	Seznam literatury	293
10	Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku	298
10.1	Obecné informace.....	298
10.2	Popis způsobu skladování	303
10.3	Popis zpětného získání vodíku	304
10.4	Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích	306
10.5	Aplikace v podmínkách České republiky	307
10.6	Účinnost skladování a zpětné konverze.....	308
10.7	Ekonomické aspekty	309
10.8	Ekologické aspekty	310

10.9	Strategická a bezpečnostní opatření	311
10.10	Legislativní omezení.....	313
10.11	Technická a technologická omezení	314
10.12	Shrnutí.....	316
	Použité zkratky	318
	Seznam literatury	319
11	Kryogenně stlačený vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku	323
11.1	Obecné informace.....	323
11.2	Popis Kryogenně stlačeného vodíku jako alternativní formy přepravy vodíku	325
11.3	Technická a technologická omezení	326
11.4	Proč není kryogenní stlačený vodík perspektivní mimo specifické aplikace v dopravě ..	327
11.5	Shrnutí.....	328
	Seznam literatury	329
12	Seznam obrázků	330
13	Seznam tabulek.....	332

1 Úvod

Vodík je v současnosti považován za jeden z klíčových prvků budoucí nízkoemisní energetiky a významný nástroj pro dekarbonizaci energetických systémů, průmyslu i dopravy. Díky své schopnosti sloužit jako sekundární energetický nosič umožňuje vodík propojit výrobu energie z obnovitelných zdrojů s její dlouhodobou akumulací a následným využitím v různých sektorech hospodářství. Vodík lze využít například pro výrobu elektřiny v palivových článcích, jako surovinu v chemickém průmyslu, pro výrobu syntetických paliv nebo jako palivo v dopravě.

Jednou z klíčových výzev rozvoje vodíkové ekonomiky je však efektivní skladování a transport vodíku. Vodík má velmi nízkou objemovou hustotu při standardních podmínkách, což komplikuje jeho skladování, manipulaci i distribuci. Z tohoto důvodu je nutné využívat technologie, které umožňují vodík uchovávat v energeticky koncentrovanější formě, a zároveň zajistit bezpečný a ekonomicky přijatelný provoz. V současnosti se nejčastěji využívá skladování vodíku ve formě plynného nebo kapalného vodíku. Tyto technologie jsou technologicky relativně vyspělé, avšak jejich využití je spojeno s řadou omezení, například s vysokými provozními tlaky, extrémně nízkými teplotami v případě kapalného vodíku nebo s energetickou náročností procesů komprese a zkapalnění.

Vedle těchto konvenčních přístupů se proto stále více pozornosti věnuje alternativním formám skladování vodíku. Tyto technologie využívají různé chemické nebo fyzikální nosiče, které umožňují vodík ukládat v jiné formě, například v metalhydridech, v organických kapalných nosičích vodíku (LOHC) nebo v chemických sloučeninách obsahujících vodík. Alternativní nosiče mohou v některých případech nabídnout vyšší objemovou hustotu energie, bezpečnější manipulaci nebo jednodušší integraci do existující infrastruktury pro transport a distribuci energií. Současně však přinášejí i nové technologické a ekonomické výzvy, například potřebu chemické konverze při uvolňování vodíku, energetické ztráty během cyklu ukládání a regenerace nebo vyšší investiční náklady některých technologií.

Výběr vhodné technologie skladování vodíku závisí na celé řadě faktorů, mezi které patří zejména časový horizont skladování, požadovaný objem uložené energie, způsob následného využití vodíku, bezpečnostní požadavky, dostupnost infrastruktury a ekonomická efektivita. Různé technologie proto nacházejí uplatnění v odlišných segmentech energetického systému – od malých decentralizovaných úložišť přes regionální energetické systémy až po mezinárodní úroveň skladování vodíku.

Cílem této studie je poskytnout systematický přehled vybraných alternativních forem skladování vodíku a zhodnotit jejich potenciál z hlediska technologických, ekonomických a environmentálních aspektů. Dokument se zaměřuje na několik typů vodíkových nosičů

a technologií, mezi které patří metalhydridy, metan, toluen jako organický kapalný nosič vodíku, plynný vodík, kapalný vodík, směs zemního plynu s vodíkem, amoniak, methanol, ethanol a kryogenně stlačený vodík. U jednotlivých technologií jsou analyzovány zejména princip skladování, možnosti zpětného získání vodíku, technologická připravenost, účinnost procesů, ekonomické aspekty, ekologické dopady, bezpečnostní požadavky a legislativní omezení.

Součástí hodnocení je také posouzení vhodnosti jednotlivých technologií pro různé časové horizonty skladování a různé úrovně energetických systémů – od lokálních aplikací až po národní a mezinárodní infrastrukturu. Zvláštní pozornost je věnována možnostem využití těchto technologií v podmínkách České republiky, včetně jejich potenciální integrace do stávajících energetických a průmyslových systémů.

Výsledkem této studie je komplexní srovnání vybraných technologií alternativního skladování vodíku, které umožňuje identifikovat jejich hlavní výhody, omezení a potenciál praktického nasazení. Zpracované informace mohou sloužit jako podklad pro další výzkum, technologický rozvoj a strategické rozhodování v oblasti rozvoje vodíkové infrastruktury a vodíkové mobility v České republice.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2 Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Ľubomíra Machů, Petra Drímalová

VŠB – Technická univerzita Ostrava, CEET, CENET, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba

2.1 Obecné informace

Metalhydridy jsou klíčovou technologií pro efektivní a bezpečné skladování vodíku, která hraje zásadní roli v rozvoji vodíkové ekonomiky a udržitelné energetiky [1]. Tyto sloučeniny vznikají reakcí kovů s vodíkem, přičemž vodík je chemicky vázán na kovové atomy [2]. Díky své schopnosti reverzibilně absorbovat a uvolňovat vodík prostřednictvím hydridace (absorpce) a dehydrogenace (desorpce) představují metalhydridy ideální médium pro dlouhodobé a stabilní uchování vodíku [3]. Různé typy metalhydridů, jako jsou elementární, intermetalické, komplexní a nanostrukturované, nabízejí široké spektrum fyzikálně-chemických vlastností a provozních parametrů, což umožňuje jejich uplatnění jak ve stacionárních, tak mobilních aplikacích [4].

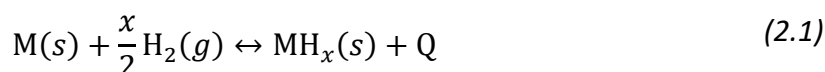
Ve srovnání s jinými technologiemi skladování vodíku, jako je jeho stlačení na vysoké tlaky (350–700 bar) nebo zkapalnění při teplotách $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, přinášejí metalhydridy několik významných výhod. Především umožňují skladování vodíku při podstatně nižších tlacích a teplotách, což zvyšuje bezpečnost provozu a snižuje energetické náklady spojené s jeho uchováváním. Kromě toho poskytují vyšší objemovou hustotu uloženého vodíku ve srovnání s vysokotlakými zásobníky, což činí metalhydridy atraktivní alternativou zejména pro stacionární energetické aplikace [5]. Další klíčovou výhodou je schopnost metalhydridů integrovat se do obnovitelných energetických systémů, například v kombinaci se solárními či větrnými elektrárnami, kde mohou sloužit k uskladnění vodíku vyrobeného elektrolýzou, a tím přispívat k vyrovnávání výkyvů v dodávkách energie [6].

2.1.1 Úvod do problematiky

Metalhydridy jsou sloučeniny, ve kterých je vodík chemicky vázán na kovový prvek nebo na sloučeninu více kovů. Tyto sloučeniny vznikají reakcí vodíku s kovem, přičemž vodík je chemicky navázán prostřednictvím pevné chemické vazby. Reakce vedoucí k tvorbě metalhydridů jsou exotermní, což znamená, že při absorpci vodíku do metalhydridové struktury dochází k uvolnění tepla. Množství tohoto tepla se obvykle pohybuje mezi 25 až 75 kJ/mol H_2 (přibližně 12,5–37,5 MJ/kg H_2), přičemž konkrétní hodnota závisí na entalpii reakce konkrétního typu metalhydridu [7], [8]. Tento proces je reverzibilní – ke zpětnému uvolnění vodíku (desorpci) je nutné dodat stejné množství tepla. Odebírání a dodávání tepla tak představuje zásadní výzvu při skladování vodíku v pevných látkách [7], [8].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Existují dva hlavní způsoby výroby metalhydridů. Prvním je přímá hydridace kovu, kdy molekuly vodíku (H_2) difundují na povrch kovu, jsou rozloženy na atomy a tyto atomy následně pronikají do intersticiálních poloh krystalické mřížky kovu. Tento proces lze obecně vyjádřit rovnicí:



Kde:

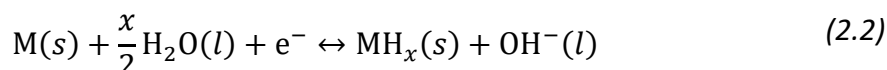
$M(s)$ – kov (pevné skupenství),

$H_2(g)$ – vodík (plynné skupenství),

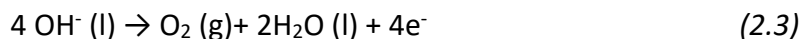
$MH_x(s)$ – metalhydrid (pevné skupenství),

Q – teplo uvolněné při reakci.

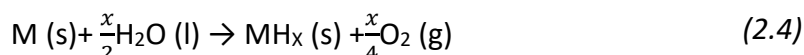
Druhým způsobem je elektrochemická hydridace kovu, při které se využívá vodík vznikající rozkladem vody. V tomto případě dochází nejen ke vzniku metalhydridu, ale i hydroxidového aniontu (OH^-):



Na anodě zároveň dochází k reakci:



Celková reakce procesu je:



Kde:

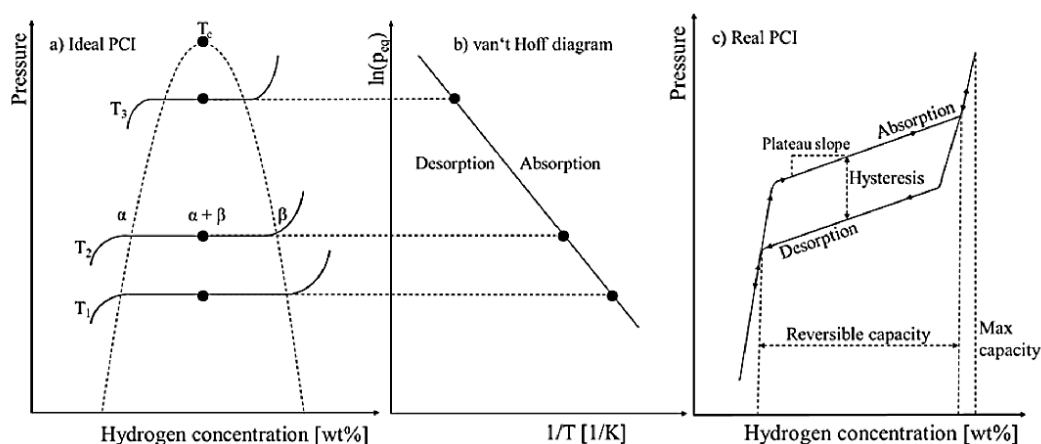
$H_2O(l)$ – voda (kapalné skupenství),

e^- – elektron znázorňující přivedenou elektrickou energii do reakce,

$OH^-(l)$ – hydroxidový anion (kapalné skupenství).

Pro efektivní skladování vodíku musí metalhydridy splňovat několik klíčových požadavků. Patří sem vysoká tepelná vodivost, která zajišťuje účinný odvod a přívod tepla během absorpce a desorpce vodíku, rychlá kinetika těchto procesů, vysoká entalpie reakce pro stabilní skladování vodíku a pomalá degradace materiálu při opakovaných cyklech absorpce a desorpce [9], [10]. K hodnocení těchto vlastností se využívá PCT diagram, který graficky znázorňuje závislost tlaku vodíku na jeho koncentraci v metalhydridu při různých teplotách (Obrázek 2.1) [10]. Tento diagram je důležitý pro návrh a optimalizaci metalhydridových systémů, protože umožňuje přesně určit provozní podmínky nezbytné pro efektivní absorpci a desorpci vodíku.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku



OBRÁZEK 2.1: A) IDEÁLNÍ PCI DIAGRAM PŘI RŮZNÝCH TEPLOTÁCH S ODPOVÍDAJÍCÍM B) VAN'T HOFFOVÝM DIAGRAMEM A C) REÁLNÝM PCI S HYSTEREZÍ A SKLONEM [3].

Metalhydridy lze rozdělit do několika základních kategorií podle jejich složení a fyzikálně-chemických vlastností (Tabulka 2.1).

Elementární metalhydridy, jako je hydrid hořečnatý (MgH_2), hydrid hlinitý (AlH_3) a hydrid titanu (TiH_2), tvoří jednoduché sloučeniny kovu a vodíku. Například MgH_2 nabízí vysokou gravimetrickou kapacitu (až 7,6 hm.%), ale jeho praktické využití je omezeno vysokými teplotami desorpce kolem 300 °C a pomalou kinetikou uvolňování vodíku [7]. Hydrid hlinitý (AlH_3) má sice gravimetrickou kapacitu přes 10 hm.%, ale jeho syntéza je náročná a desorpce vodíku je obtížná [7], [11]. Hydrid titanu (TiH_2) vykazuje velmi nízkou gravimetrickou kapacitu (~1 hm.%) a extrémně vysoké provozní teploty až 700 °C, což významně omezuje jeho praktické využití [7].

Intermetalické hydridy, například slitiny TiFe a LaNi_5 , nabízejí lepší cyklickou stabilitu a nižší provozní teploty. Slitina TiFe dokáže absorbovat vodík do 1,9 hm.%, avšak její kinetika je poměrně pomalá [7], [12]. LaNi_5 má rychlou kinetiku absorpce a desorpce a pracuje při nízkém provozním tlaku, ale její vysoká cena omezuje široké využití [7], [12].

Komplexní metalhydridy, jako jsou alanáty (např. NaAlH_4) a borohydridy (např. LiBH_4), se vyznačují vysokou gravimetrickou kapacitou. Například NaAlH_4 má kapacitu přibližně 5,6 hm.%, avšak samotný průběh jeho hydridačních a dehydrogenačních reakcí je kineticky pomalý. Pro zlepšení reakční rychlosti se proto běžně používají katalytické přísady na bázi titanu (např. TiCl_3) [12], [13]. LiBH_4 dosahuje nejvyšší gravimetrické kapacity kolem 18,5 hm.%, ale jeho desorpce vyžaduje teploty kolem 380 °C, což výrazně omezuje jeho praktickou využitelnost [12], [13].

Nanostrukturované metalhydridy využívají modifikace mikrostruktury nebo přidavku katalyzátorů pro zlepšení absorpční a desorpční kinetiky a snížení provozních teplot. Tyto

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

materiály představují slibný směr vývoje, který by mohl výrazně zlepšit výkon metalhydridových úložišť [2].

TABULKA 2.1: POROVNÁNÍ RŮZNÝCH TYPŮ METALHYDRIDŮ PODLE JEJICH FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ A PROVOZNÍCH PARAMETRŮ.

Typ metalhydridu	Chemické složení	Gravimetrická kapacita (hm.%)	Provozní teplota (°C)	Dostupnost materiálů	Výhody	Nevýhody
Elementární hydridy	MgH ₂ , AlH ₃ , TiH ₂	1,0–10,0	300–700	Mg snadno dostupné, Al náročnější	Vysoká kapacita, levné materiály (Mg, Al)	Vysoká desorpční teplota, pomalá kinetika
Intermetalické hydridy	TiFe, LaNi ₅	1,4–1,9	20–80	Vysoká (Fe, Ti, Ni, La)	Stabilita, nízká cena	Nízká kapacita, náročná aktivace
Komplexní hydridy	NaAlH ₄ , LiBH ₄	5,6–18,5	100–380	Omezená (Li, B)	Vysoká kapacita	Náročná regenerace, vysoké náklady
Nanostrukturované hydridy	Různé směsi a katalyzátory	Proměnlivá	<100	Závisí na složení	Zlepšená kinetika, nižší provozní teploty	Složitá syntéza, vyšší cena

Dostupnost surovin je klíčovým faktorem ovlivňujícím ekonomiku metalhydridových technologií. Prvky jako Mg a Fe jsou snadno dostupné a levné, zatímco vzácnější prvky jako Li, B nebo La mohou být limitujícím faktorem kvůli omezeným zásobám a rostoucí poptávce [3].

Výroba a regenerace některých metalhydridů je energeticky náročná, což zvyšuje provozní náklady. Například LiBH₄ vyžaduje vysoké teploty a komplexní regeneraci, což snižuje jeho ekonomickou výhodnost [3].

Navzdory mnoha výhodám čelí metalhydridy několika výzvám, které omezují jejich širší komerční využití. Mezi hlavní omezení patří vysoké teploty desorpce, nižší gravimetrická kapacita u některých hydridů, pomalá kinetika absorpce a desorpce a omezená dostupnost

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

surovin, jako jsou La, Ti nebo Li [3]. Významnou překážkou jsou také vysoké výrobní a provozní náklady, které mohou omezit ekonomickou rentabilitu těchto systémů [14].

Význam metalhydridů

Metalhydridy hrají klíčovou roli v přechodu na udržitelnou energetiku, zejména jako efektivní a bezpečné úložiště vodíku. Vodík představuje slibné palivo s nulovými emisemi oxidu uhličitého a jeho bezpečné a efektivní skladování je zásadní pro rozvoj vodíkové ekonomiky [15].

Díky schopnosti absorbovat a uvolňovat vodík při relativně nízkých tlacích zajišťují metalhydridy vysokou bezpečnost provozu a při vhodných provozních podmínkách vykazují relativně dlouhou životnost, což je činí vhodnými pro stacionární i mobilní aplikace [16]. Metalhydridy umožňují efektivní využití vodíku v decentralizovaných energetických systémech, kde mohou sloužit jako stabilní zásobníky energie pro domácnosti i průmyslové provozy [4].

Významnou výhodou metalhydridů oproti jiným metodám skladování vodíku je jejich schopnost bezpečně uchovávat vodík bez rizika úniku. Zatímco stlačený vodík vyžaduje vysokotlaké zásobníky a kapalný vodík extrémně nízké teploty ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$), metalhydridy umožňují skladování vodíku při nižších tlacích a mírných teplotách, což výrazně snižuje bezpečnostní rizika [16].

Integrace metalhydridových zásobníků s elektrolyzéry umožňuje přímou výrobu a skladování vodíku bez potřeby externích kompresorů. Pro zajištění stabilního provozu je však nezbytný účinný tepelný management, který odvádí teplo uvolněné při absorpci a dodává teplo potřebné pro desorpci.

Například použití vysokoteplotních elektrolyzérů (SOEC) s účinností až nad 90 % ve spojení s metalhydridovými úložišti umožňuje efektivní integraci výroby a skladování vodíku. Je však třeba vzít v úvahu, že celkovou účinnost systému významně ovlivňuje nutnost tepelného managementu při chlazení z vysokých teplot a při cyklování metalhydridů [17]. Naopak při využití běžných elektrolyzérů, jako jsou alkalické nebo PEM elektrolyzéry, se účinnost pohybuje mezi 70–85 %, což stále představuje významný přínos pro efektivní výrobu a skladování vodíku [17].

Dalším klíčovým aspektem je relativně nízká energetická náročnost metalhydridového skladování vodíku ve srovnání s jinými technologiemi, a to za předpokladu vhodného tepelného managementu během absorpce a desorpce. Kompresory potřebné pro stlačování plynného vodíku spotřebují přibližně 10 % energie uložené v samotném vodíku. Oproti tomu zkapalnění vodíku spotřebuje až 40 % energie. Metalhydridové zásobníky mají nižší spotřebu energie na skladování a zároveň eliminují ztráty způsobené odparem vodíku, které se vyskytují při skladování kapalného vodíku [18].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Absorpce a desorpce vodíku v metalhydridech jsou doprovázeny exotermními a endotermními reakcemi, což umožňuje efektivní využití odpadního tepla v energetických systémech. Během absorpce vodíku do metalhydridu je uvolňováno teplo, které lze využít například k přehřevu vody pro další technologické procesy. Naopak při desorpci je nutné dodat teplo, které může pocházet z odpadního tepla jiných procesů nebo obnovitelných zdrojů energie [17].

Z hlediska ekonomické efektivity metalhydridy vykazují vyšší počáteční investiční náklady než systémy stlačeného nebo kapalného vodíku. Tyto náklady jsou však kompenzovány nižšími provozními náklady a vyšší bezpečností. Životnost metalhydridových zásobníků je závislá na konkrétní slitině a provozních podmínkách. Při vhodném provozním okně mohou dosahovat stovek až tisíců cyklů. Vzhledem k jednoduché mechanické konstrukci vykazují obvykle nízké náklady na údržbu [16].

V neposlední řadě metalhydridy přinášejí významné výhody v oblasti bezpečnosti. Nízké provozní tlaky a absence rizika explozí činí tyto systémy bezpečnějšími než vysokotlaké nebo kryogenní technologie. Tato vlastnost je klíčová zejména v hustě obydlených oblastech a v mobilních aplikacích, kde je bezpečnost zásadním faktorem [16].

Obecné výhody a nevýhody

Jednou z nejvýznamnějších výhod metalhydridů je jejich vysoká hustota skladovaného vodíku. Metalhydridy umožňují uchovávat vodík s vysokou objemovou hustotou při nízkých tlacích, což je činí bezpečnějšími a kompaktnějšími ve srovnání s tradičními technologiemi, jako je skladování stlačeného nebo kapalného vodíku [17]. Tato vlastnost je klíčová zejména pro stacionární aplikace a průmyslové provozy, kde je nutné optimalizovat využití prostoru a minimalizovat bezpečnostní rizika.

Další významnou předností metalhydridových systémů je jejich vysoká bezpečnost. Vodík je vázán v pevné fázi, což výrazně snižuje riziko výbuchu a úniku vodíku. Tento aspekt je zvláště důležitý v hustě osídlených oblastech nebo v mobilních aplikacích, kde je bezpečnost klíčovým faktorem [4].

Metalhydridové systémy navíc vynikají reverzibilitou, tedy schopností opakovaného nabíjení a vybíjení bez výrazné degradace materiálu. Tento proces je umožněn díky stabilním chemickým reakcím mezi kovem a vodíkem.

Významnou výhodou je také modulárnost metalhydridových systémů, která umožňuje jejich snadné škálování. Tyto systémy lze jednoduše přizpůsobit konkrétním potřebám, ať už se jedná o malé domácí úložiště nebo rozsáhlé průmyslové aplikace. Modulární konstrukce přináší flexibilitu při návrhu a instalaci, což zjednodušuje integraci do různých energetických systémů [3].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Přestože metalhydridy nabízejí řadu výhod, je třeba zmínit i jejich technologická omezení. Jedním z hlavních nedostatků je vysoká energetická náročnost desorpce vodíku, kdy některé metalhydridy vyžadují vysoké teploty pro uvolnění vodíku. Tento proces často vyžaduje dodatečné energetické vstupy, což zvyšuje celkové provozní náklady a snižuje energetickou efektivitu systému [17].

Dalším problémem je nízká rychlost absorpce a desorpce vodíku, která omezuje schopnost systému rychle reagovat na změny poptávky po energii. Pomalejší kinetika reakcí může vést ke zpoždění v dodávce vodíku, což je nevýhodné zejména v aplikacích vyžadujících rychlé změny výkonu [4].

Významnou bariérou pro širší využití metalhydridů je také dostupnost a cena surovin. Některé klíčové materiály používané při výrobě metalhydridů, jako jsou slitiny obsahující La nebo Ti, jsou nákladné a jejich těžba může mít negativní dopad na životní prostředí. Geopolitická situace a omezené zásoby těchto surovin mohou navíc ovlivnit stabilitu dodavatelských řetězců a zvýšit náklady na výrobu těchto systémů [3].

Navzdory těmto omezením však metalhydridové technologie představují slibné řešení pro bezpečné a efektivní skladování vodíku. Jejich výhody v oblasti bezpečnosti, vysoké hustoty uloženého vodíku a možnosti modulárního nasazení převažují nad současnými technologickými a ekonomickými výzvami. Další výzkum a inovace v oblasti nových materiálů a výrobních procesů mohou přispět ke snížení provozních nákladů a zlepšení výkonu těchto systémů, což by mohlo urychlit jejich širší nasazení v energetice a průmyslu [3], [4], [17].

2.1.2 Vhodnost pro časový horizont skladování

Metalhydridy představují jednu z klíčových alternativ pro skladování vodíku díky svým jedinečným vlastnostem v různých časových horizontech skladování.

Krátkodobý horizont (dny/týdny) – metalhydridy obecně disponují vysokou objemovou hustotou vodíku, avšak jejich kinetika absorpce a desorpce je často limitována tepelnou vodivostí materiálu a rychlostí výměny tepla mezi hydridem a okolím. U typických intermetalických hydridů (např. LaNi_5 , TiFe) jsou časy plnění a vyprazdňování v řádu hodin až dnů, takže pro aplikace vyžadující časté denní cykly (např. vyrovnávání krátkodobých fluktuací ve výrobě energie) jsou spíše méně vhodné. Pro zkrácení doby cyklů se experimentálně používají kovové pěny, tepelně vodivé příměsi nebo kapalné suspenze hydridů, které mohou zrychlit proces až o řád, avšak za cenu vyšší technologické složitosti a nákladů [19].

Sezónní horizont (týdny až měsíce) – pro sezónní uložení vodíku nabízejí metalhydridy výhodu prakticky nulové ztráty během skladování. Po počáteční sorpci nevyžadují udržovací energii, dokud není aktivován ohřev pro desorpci. Toto umožňuje akumulaci zásob v období vyšší výroby (např. jaro/léto) a jejich využití v období s nízkou výrobou (podzim/zima). V porovnání

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

s tlakovou nádrží či kapalným vodíkem, tak metalhydridy minimalizují riziko úniků či odpařování a jsou vhodné pro skladovací horizont až několik měsíců [20].

Dlouhodobý horizont (měsíce až roky) – díky pevné chemické vazbě mezi vodíkem a kovovou maticí nespotřebovávají metalhydridy žádnou energii k udržení akumulovaného vodíku, pokud je systém hermeticky uzavřen. Tato vlastnost však nachází uplatnění spíše u menších až středně velkých zásobníků, protože pro rozsáhlé sezónní ukládání je technologie zatím ekonomicky a provozně méně vhodná [21], [22].

2.1.3 Vhodnost úrovně řešení

Použití metalhydridových technologií pro skladování vodíku je možné přizpůsobit různým úrovním řešení – od malých ostrovních systémů až po mezikontinentální infrastruktury.

Ostrovní řešení – projekty na ostrovech Ramea (Newfoundland, Kanada) [23], [24] či Utsira (Norsko) [25], [26] prokázaly, že zásobníky na bázi metalhydridů dokážou po dobu několika dní až týdnů stabilně poskytovat energii na výrobu elektřiny při minimálních ztrátách vodíku a bez potřeby stálého tlakového udržování. Případové studie ukazují, že metalhydridové systémy s uloženým množstvím vodíku v řádu desítek až stovek kilogramů (odpovídající energetické kapacitě jednotek až desítek MWh) jsou technicky životaschopné zejména v izolovaných lokalitách, kde je dovoz paliva nákladný nebo nespolehlivý. V těchto systémech obvykle palivové články dosahují elektrického výkonu stovek kW až několika MW [20]. Tato úroveň je pro metalhydridy velmi vhodná, neboť umožňuje využít jejich nízkotlaký, bezpečný a spolehlivý provoz v izolovaných systémech s omezenou infrastrukturou.

Úroveň krajů (regionální řešení) – meta-projekty v Jižním Walesu (projekt HEOS) testují slitinové metalhydridy v rozsahu desítek až stovek tun materiálu, což odpovídá uloženému množství vodíku v řádu jednotek tun (cca 1–7 hm.% H₂). Takové systémy mohou sloužit jako lokální zásobníky vodíku pro menší průmyslové podniky, demonstrační energetické jednotky nebo pro podporu vodíkové mobility, nikoli však pro zásobování rozsáhlých regionů. Energeticky se jedná přibližně o desítky MWh uložené energie, což odpovídá krátkodobému provozu menších komunitních systémů. K dalším výhodám patří téměř nulové emisní ztráty vodíku při dlouhodobém skladování a jednoduchá integrace do existujícího rozvodného systému [27], [28], [29], [30]. Metalhydridy jsou zde spíše vhodné pro demonstrační projekty a krátkodobé vyrovnávání sítě, avšak jejich vysoká hmotnost omezuje jejich širší použití v dlouhodobém měřítku.

Národní úroveň – na národní úrovni lze metalhydridová řešení využívat pro strategické rezervy vodíku a podporu flexibilního řízení přenosové soustavy. Například studie Sandia National Laboratories uvádějí teoretický potenciál zásobníků na bázi metalhydridů s kapacitou jednotek až desítek GWh (odpovídající přibližně 30–300 tunám vodíku). Tyto koncepty jsou však zamýšleny spíše pro demonstrační účely, strategické rezervy nebo lokální vyrovnávání

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

elektrické soustavy, nikoli pro plošné národní pokrytí [31], [32]. Podobné koncepty se testují i v Dánsku a Německu [33], [34], kde se zásobování národních sítí provádí kombinací podzemních kavernových úložišť a metalhydridových modulů pro rychlý náběh výkonu [29]. Vzhledem k vysoké materiálové náročnosti a potřebě rozsáhlého tepelného managementu jsou metalhydridy na této úrovni málo vhodné a prakticky nerealizované.

Úroveň EU – na úrovni Evropské unie se metalhydridy podle některých dokumentů jeví jako potenciálně vhodný materiál pro skladování vodíku v konceptech Power-to-Gas a energetickém propojení mezi zeměmi, avšak zatím nejde o součást oficiální strategie. Expertům z Evropské asociace pro vodík se jeví, že využití metalhydridových skladovacích systémů v distribučních centrech podél hlavních dopravních koridorů umožní vyrovnat nadbytek zelené energie a zaručit stabilní dodávky mezi členskými státy bez nutnosti stavby nových vysokotlakých vodíkovodů. Studie zaměřené na Severní moře navíc naznačují, že rozsáhlé nasazení metalhydridových hubů u pobřeží zlepší celkovou flexibilitu evropské přenosové soustavy a sníží celkové náklady na přenos o desítky procent [35], [36], [37]. Pro rozsáhlé přeshraniční přenosy vodíku nejsou metalhydridy vhodné kvůli omezené měrné kapacitě, vysoké hmotnosti a pomalejšímu výdeji vodíku. Mohou však hrát podpůrnou roli v distribučních uzlech či menších hubových centrech

Mezikontinentální úroveň – pro mezikontinentální přepravu a strategické rezervy, například mezi Evropou a Afrikou nebo Severní Amerikou, se uvažuje o kombinaci metalhydridů s geologickými úložišti (solné kaverny) a lodní dopravou kapalného či stlačeného vodíku [38], [39]. Metalhydridové moduly zde slouží jako „buffer“ mezi bunkrováním lodí a ukládáním v solných kavernách, čímž se minimalizují energetické ztráty při opakovaných cyklech plnění–vyprázdňení. Díky tomu lze dosahovat vysoké spolehlivosti a bezpečnosti při přepravě velkých objemů vodíku na tisíce kilometrů [36], [40], [41]. Metalhydridy zde mohou sloužit pouze jako pomocné pufrovací moduly mezi přepravou a skladováním, ale samostatně nejsou pro takové měřítko technicky ani ekonomicky vhodné.

2.1.4 Úroveň technologické připravenosti

Technologická úroveň připravenosti (TRL) představuje devítistupňovou škálu, která hodnotí vyspělost technologie od základního výzkumu až po plně komerční nasazení. Na úrovni TRL 1 se jedná o pozorování základních principů, zatímco TRL 9 znamená, že technologie je „prokázaná“ v operačním prostředí a připravená na trh [42].

V oblasti metalhydridů jsou komplexní a elementární hydridy jako NaAlH_4 , LiBH_4 nebo MgH_2 typicky v TRL 2–3, kdy se provádí laboratorní syntéza, termodynamické modelování a testy sorpčních vlastností na gramových vzorcích [43]. Tyto materiály vykazují vysokou gravimetrickou kapacitu vodíku, ale často potřebují katalyzátory a aktivaci vysokou teplotou, aby bylo možné dosáhnout přijatelné rychlosti desorpce [44], [45].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Nanostrukturované hydridy představují slibný směr zlepšení kinetiky a snížení provozních teplot díky zkrácení difúzních délek a lepšímu tepelnému přenosu. Avšak z hlediska technologické připravenosti jsou tyto materiály většinou na úrovni TRL 2–4 — tj. od laboratorních studií až po první bench-scale či pilotní prototypy. Pro vybrané inženýrské řešení existují ukázky demonstračních tanků a prototypů, které dosahují TRL 4–6, avšak většina nanomateriálů zůstává stále v rané fázi výzkumu a potřebuje další scale-up a testování životnosti v dlouhodobých cyklech, než bude možné považovat je za komerčně připravené [46].

Přechod na TRL 4–6 znamená ověření komponentů a prototypů v laboratorním i relevantním prostředí. V případě metalhydridů sem spadají pilotní moduly obsahující stovky gramů až jednotky kilogramů materiálu, kde se testuje vliv nanostrukturování, tepelně vodivých příměsí či povrchových úprav na zrychlení sorpčních cyklů a zlepšení stability během cyklování [47], [48].

Modulární zásobníky založené na intermetalických hydridech LaNi_5 a TiFe jsou komerčně dostupné pro menší stacionární aplikace, například vyrovnávání energetické zátěže nebo pohon vysokozdvížných vozíků. V oblasti power-to-gas jsou zatím spíše předmětem výzkumu než komerčně zavedeným řešením [49], [50].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.2 Popis způsobu skladování

Metalhydridové systémy pro skladování vodíku představují moderní a bezpečné řešení využívající chemické reakce mezi vodíkem a specifickými kovy nebo jejich slitinami. Tento proces umožňuje efektivní ukládání a zpětné uvolnění vodíku s vysokou účinností a bez nutnosti použití vysokotlakých nádob. Nové materiály, jako jsou slitiny na bázi MgH_2 s nanočásticemi Ti a komplexní hydridy (např. NaAlH_4), výrazně zlepšují kapacitu a kinetiku skladování vodíku [51], [52]. Využití metalhydridů výrazně zvyšuje bezpečnost a zjednodušuje manipulaci [4], [9].

Proces skladování vodíku v metalhydridech probíhá v těchto hlavních fázích:

Absorpce vodíku (Hydrogen Absorption)

Plynný vodík (H_2) je veden do reaktoru s metalhydridem. Na povrchu kovu dochází k disociaci molekul vodíku na atomy, které difundují do krystalové mřížky kovu a vytvářejí stabilní hydridovou sloučeninu. Tento proces je exotermní a generuje teplo, které je nutné odvádět. Pokročilé tepelné výměníky a integrace materiálů s fázovým přechodem (PCM) zlepšují odvod tepla, a tím urychlují absorpci vodíku [17], [53].

Uložení vodíku (Hydrogen Storage)

Vodík je bezpečně uložen v metalhydridu při nízkých tlakových a teplotních podmínkách. Tento stav umožňuje dlouhodobé skladování bez rizika úniku vodíku. Použití intermetalických hydridů typu AB_5 a AB_2 umožňuje efektivní skladování vodíku s vysokou cyklickou stabilitou [4].

Zahřívání metalhydridu (Heating the Metal Hydride)

Pro uvolnění vodíku je třeba dodat teplo. Ohřev způsobí endotermní rozklad hydridové sloučeniny a vodík se uvolní zpět do plynné formy. Integrace latentních tepelných úložišť (LHTES) a vysoce vodivých materiálů zvyšuje efektivitu procesu desorpce [17].

Desorpce vodíku (Hydrogen Desorption)

Plynný vodík se uvolňuje pod vyšším tlakem a je připraven k dalšímu využití. Celý proces je řízený teplotou a tlakem, což umožňuje optimalizaci výkonu. Desorpční kinetiku lze dále zlepšit použitím katalyzátorů, jako jsou nanočástice TiO_2 a Ni, které snižují energetickou bariéru reakce [51].

Opakování cyklu

Po ochlazení metalhydridu je systém připraven k dalšímu cyklu absorpce a desorpce, což umožňuje dlouhodobé a opakované využívání systému bez výrazné ztráty kapacity. Nové slitiny vykazují dlouhodobou cyklickou stabilitu, což prodlužuje životnost systémů [52].

Nicméně životnost a sorpční kapacita metalhydridů jsou významně ovlivněny přítomností nečistot, zejména vody a kyslíku. Tyto nečistoty mohou způsobit pasivaci povrchu, oxidaci,

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

vznik hydroxidů, snížení rychlosti absorpce i desorpce, a postupnou degradaci materiálu při dalších cyklech. V kontextu použití metalhydridů pro skladování vodíku z elektrolýzy, kde voda může být přítomna buď přímo, nebo jako paro-vlhkost, je nezbytné zajistit čištění vodíku před jeho vstupem do hydridového zásobníku. Tato nutnost přidává složitost a náklady systému, čímž se stává jednou z nevýhod metalhydridového skladování vodíku [54].

Po absorpci zůstává vodík bezpečně uložen ve struktuře metalhydridu, kde je chemicky vázán v krystalové mřížce kovu. Tento stav je velmi stabilní a umožňuje dlouhodobé uchování vodíku bez rizika jeho samovolného úniku nebo degradace materiálu. Stabilita skladování vychází z pevných chemických vazeb mezi vodíkem a kovem. Skutečná stabilita je však dána rovnovážným tlakem příslušného hydridu, takže pro zabránění samovolné desorpce je nutné udržovat systém uzavřený a v odpovídajících tlakových podmínkách [9].

Významnou výhodou tohoto způsobu skladování je nízký tlak a teplota potřebná k uchování vodíku [17]. Tento nízkotlaký provoz výrazně snižuje riziko výbuchu nebo úniku vodíku, což je výhodné pro průmyslové a mobilní aplikace. V praxi je však při plnění běžné využívat vyšší tlaky až 50 bar. Z toho důvodu musí být konstrukce metalhydridových zásobníků navržena na tyto maximální provozní tlaky, aby byla zajištěna jejich bezpečnost a spolehlivost.

Kromě toho skladování vodíku v metalhydridech umožňuje využívat podstatně nižší tlaky (10–30 bar) než při konvenčním vysokotlakém skladování, což může zjednodušit bezpečnostní opatření. Je však nutné počítat s vyšší cenou zásobního materiálu a potřebou tlakového kontejneru i tepelného managementu [17].

Nanostrukturované metalhydridy představují významný pokrok ve stabilitě skladování vodíku. Díky své vyšší povrchové ploše a upravené mikrostruktuře umožňují rychlejší difuzi vodíku a zlepšenou sorpční kapacitu. Výzkum ukázal, že nanostrukturované materiály, jako jsou MgH_2 s příměsí uhlíkových nanotrubic (CNT) nebo nanočástic TiO_2 , dosahují vyšší stability při cyklické absorpci a desorpci, což je klíčové pro dlouhodobé použití [55].

Významným faktorem při dlouhodobém skladování je i vysoká cyklická stabilita metalhydridů. Materiály jako MgH_2 , TiFe a LaNi_5 umožňují opakované nabíjení a vybíjení bez výrazné ztráty kapacity. Například slitina TiFe potažená palladiem (Pd) vykazuje výbornou stabilitu i po stovkách cyklů absorpce a desorpce, což je ideální pro aplikace s vysokými nároky na spolehlivost [56]. Tato schopnost je důležitá pro aplikace, kde je vyžadována dlouhodobá spolehlivost a minimální údržba [55].

Metalhydridové zásobníky navíc efektivně využívají odpadní teplo z průmyslových procesů, které může být použito k uvolnění uloženého vodíku. Tento systém rekuperace energie přispívá ke snížení provozních nákladů a zvyšuje celkovou efektivitu vodíkové infrastruktury [57]. Použití materiálů s fázovým přechodem (PCM) v kombinaci s metalhydridovými

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

zásobníky umožňuje efektivní řízení teplotních změn, což přispívá ke stabilitě a efektivitě celého systému [55].

Díky své vysoké bezpečnosti a stabilitě představují metalhydridy slibné médium pro efektivní dlouhodobé skladování vodíku. Potenciál jejich využití se zkoumá v energetice, dopravě i průmyslových aplikacích, především tam, kde je klíčová bezpečnost a spolehlivost zásobníků [9].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.3 Popis zpětného získání vodíku

Desorpce vodíku z metalhydridových materiálů je klíčovým endotermním procesem, při kterém dochází k uvolnění uloženého vodíku zpět do plynné fáze. Tento proces probíhá zahříváním metalhydridového materiálu, čímž je dodána potřebná energie k rozbití chemických vazeb mezi kovem a vodíkem. Efektivní řízení tepelného toku je zásadní pro optimalizaci desorpce, protože nedostatek tepla zpomaluje uvolňování vodíku a snižuje účinnost systému [58].

Chemická reakce desorpce probíhá podle následující rovnice:



Provozní podmínky desorpce

Teplota: 30–400 °C (v závislosti na typu hydridu) [4].

Tlak: nižší než při absorpci, často atmosférický [59].

Význam a optimalizace procesu desorpce

Desorpce vodíku z metalhydridových materiálů je klíčovým krokem pro efektivní využití uloženého vodíku v různých aplikacích. Tento endotermní proces vyžaduje dodání tepelné energie, která překoná vazebné síly mezi atomy vodíku a kovovou maticí, čímž umožní uvolnění vodíku zpět do plynné fáze. Efektivní řízení tepelného toku je zásadní pro optimalizaci rychlosti desorpce, protože nedostatek dodaného tepla zpomaluje uvolňování vodíku a výrazně snižuje účinnost celého systému [58].

Jednou z nejvýznamnějších strategií pro zlepšení desorpce je využití odpadního tepla z průmyslových procesů nebo palivových článků. Integrace metalhydridových zásobníků s palivovými články umožňuje efektivní využití odpadního tepla k ohřevu vrstvy metalhydridu, což minimalizuje potřebu dodatečné energie. Tento přístup výrazně snižuje provozní náklady a zároveň zvyšuje celkovou účinnost systému [58].

Další optimalizační strategií je zlepšení tepelného přenosu v metalhydridovém loži. Použití pokročilých tepelných výměníků s grafitovými příměsemi a nanomateriály, jako jsou uhlíkové nanotrubic (CNT) nebo nanočástice TiO_2 , výrazně zvyšuje tepelnou vodivost hydridového materiálu. To vede k rychlejšímu a rovnoměrnějšímu ohřevu, což umožňuje rychlejší desorpci vodíku a efektivnější provoz [13], [60].

Významnou roli hraje také řízení provozních podmínek, zejména teploty a tlaku. Zvýšení teploty urychluje rozklad hydridové sloučeniny, a tím zvyšuje rychlost uvolňování vodíku. Snižování tlaku nad vrstvou hydridu zároveň snižuje energetické nároky na desorpci a podporuje efektivnější uvolnění vodíku [55]. Nanostrukturované hydridy, jako je MgH_2 s příměsí uhlíkových aerogelů, umožňují desorpci již při nižších teplotách a zároveň vykazují vyšší stabilitu a cyklickou životnost [60].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.4 Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích

Metalhydridové technologie se v posledních letech stále více prosazují v různých průmyslových odvětvích díky své schopnosti bezpečně a efektivně skladovat a uvolňovat vodík. Využití těchto technologií pokrývá širokou škálu aplikací od energetiky přes dopravu až po průmyslové procesy.

Využití metalhydridů k pohonu v dopravě

V námořní dopravě nacházejí metalhydridové zásobníky uplatnění především v ponorkách. Německé a italské ponorky třídy U212A a U214 využívají metalhydridové technologie na bázi slitin TiFe a LaNi₅ pro bezpečné skladování vodíku a napájení palivových článků. Tyto materiály umožňují efektivní využití odpadního tepla a zajišťují provoz bez emisí, což je zásadní pro dlouhodobý ponor a tichý pohon [4]. Podobný princip využívají i izraelské ponorky třídy Dolphin, které díky metalhydridovým zásobníkům dosahují vyšší energetické autonomie [9]. Příkladem nasazení metalhydridů v civilní lodní dopravě je kanálová loď Ross Barlow, která je poháněna palivovým článkem a využívá metalhydridový zásobník na bázi slitiny TiMn₂ pro bezpečné skladování vodíku [61].

V železniční dopravě jsou metalhydridové zásobníky začleněny do vlakových jednotek s palivovými články. Například v Číně byl vyvinut Hydrogen Pioneer Train, který využívá palivové články napájené vodíkem uloženým v metalhydridových zásobnících, což přispívá k bezemisnímu provozu na regionálních tratích [9]. Ve vodíkových vlacích a lokomotivách — včetně známých projektů jako Alstom Coradia iLint či Siemens Mireo Plus H — se používají tlakové zásobníky vodíku, ne metalhydridové. Jediným známým případem, kde byly na palubě testovány metalhydridové systémy, byla starší pilotní studie z roku 2002, která však nebyla dokončena kvůli vysokým nákladům a technickým omezením [3], [9].

V oblasti silniční dopravy byly metalhydridové zásobníky úspěšně integrovány do různých typů vozidel. V USA byl vyvinut elektrický pracovní vůz John Deere GatoTM, který využívá metalhydridový zásobník FeTiMn s provozním tlakem 7,56 bar, což umožňuje provoz až 7 hodin na jedno naplnění [61]. V Jižní Africe byly také nasazeny metalhydridové zásobníky v pilotních projektech vodíkových autobusů, které slouží jako zásobárny vodíku pro palivové články v městské hromadné dopravě [9].

Metalhydridové zásobníky pro APU jsou momentálně zkoumány na experimentální úrovni — například u nízkotlakých systémů testovaných v laboratořích. V současnosti se komerční návrhy APU pro letadla většinou opírají o stlačený nebo kapalný vodík, nikoli o metalhydridy [62].

Výzkum se také zaměřuje na využití metalhydridových zásobníků pro pohon vodíkových dronů, kde jejich vysoká energetická hustota umožňuje delší dobu letu a větší provozní dosah

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

[9]. Kromě toho se rozvíjejí koncepty vodíkových letadel, kde metalhydridové zásobníky slouží jako bezpečnější alternativa ke skladování vodíku oproti klasickým tlakovým nádržím [62].

Mobilní zdroje energie – napájení mobilních zařízení a světelných věží

Metalhydridové technologie nacházejí uplatnění v mobilních zdrojích energie, kde je klíčová především bezpečnost, stabilita a snadná manipulace. Díky schopnosti bezpečně ukládat vodík při nízkých tlacích a teplotách jsou vhodné pro aplikace, kde je důležitá spolehlivost a bezpečný provoz. Typickým příkladem jsou mobilní osvětlovací věže a přenosné záložní zdroje energie, které nahrazují tradiční diesellové generátory a přispívají k tichému a bezemisnímu provozu.

Jedním z významných projektů je metalhydridová osvětlovací věž mhH2LT, která využívá vodíkové palivové články a intermetalické metalhydridy OV679 pro skladování vodíku. Tato věž poskytuje světelný výkon 177 600 lumenů s provozní dobou 40,6 hodin a spotřebou 3 264 W. Oproti diesellovým alternativám nabízí tišší a ekologičtější provoz bez emisí [63].

Novým trendem v oblasti mobilních zdrojů energie je využití metalhydridových systémů v přenosných napájecích jednotkách pro vojenské a humanitární mise. Tyto systémy nabízejí robustní a bezpečné zásobování energií v odlehlých oblastech, kde je obtížné zajistit tradiční palivo. Například kompaktní systémy na bázi MgH_2^+ byly úspěšně testovány pro napájení přenosné elektroniky a komunikačních zařízení v extrémních podmínkách [64].

Dalším příkladem je projekt H2On™, který poskytuje ekologické napájení hotelových komplexů a odlehlých oblastí. Tento systém kombinuje elektrolyzátor, metalhydridový zásobník a palivový článek o výkonu 54 kW. Díky modulárnímu designu je snadno přepravitelný a ideální pro nouzové situace [9].

Významnou inovací je i nasazení hybridních systémů, které propojují metalhydridové zásobníky s materiály s fázovým přechodem (PCM) pro efektivnější řízení teploty během nabíjení a vybíjení. Tyto systémy umožňují lepší tepelnou stabilitu a vyšší energetickou účinnost při napájení mobilních zařízení [53].

Významnou inovací je také systém pro nezávislé obytné jednotky (SELF), kde jsou fotovoltaické panely propojené s elektrolyzátelem a metalhydridovým zásobníkem na bázi slitiny AB_5 . Tento systém umožňuje dlouhodobé sezónní skladování energie, zatímco baterie pokrývá krátkodobé výkyvy spotřeby [9].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.5 Aplikace v podmínkách České republiky

V České republice již existuje několik pilotních i komerčních projektů souvisejících s výrobou a krátkodobým uskladněním vodíku, které lze rozšířit o metalhydridové komponenty. Mezi nejznámější patří instalace PEM elektrolyzátoru o výkonu 230 kW u společnosti Solar Global v Napajedlech [65]. Výzkumné centrum na Západočeské univerzitě v Plzni rozvíjí projekt H2MobilHydride, jehož cílem je vyvinout kompozitní metalhydrid s vysokou kapacitou ($>2,5 \text{ hm.\% H}_2$) a rychlou kinetikou absorpce i desorpce ($<2 \text{ min}$) ve formě prášku i plechů. Tyto aktivity však zatím pokrývají spíše krátkodobé či pilotní úložiště s reálnou kapacitou pouze v řádu jednotek až desítek kilogramů [66].

Pro sezónní skladování vodíku v řádu měsíců by bylo třeba vybudovat modulární metalhydridové zásobníky s vysokou kapacitou [67], [68]. Metalhydridové moduly by bylo nejefektivnější umístit v průmyslových areálech s dostatkem odpadního tepla (např. teplárny, průmyslové zóny v Moravskoslezském či Ústeckém kraji) a zasíťovat je potrubím k elektrolyzátorům a elektrárnám. Doplnění stávajících tlakových nádrží o metalhydridové zásobníky by výrazně snížilo energetické ztráty při dlouhodobém skladování [69].

Metalhydridy nabízejí oproti klasickému stlačenému či kapalnému vodíku vyšší objemovou hustotu ($0,1\text{--}0,15 \text{ kg H}_2/\text{l}$), nízké únikové ztráty a pasivní bezpečnost díky pevnému uložení vodíku v matici kovu [70], [71]. Nevýhodou je potřeba dodatečného zdroje tepla ($120\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$) pro desorpci, vyšší pořizovací náklady materiálů (LaNi₅, TiFe nebo HEA kompozity) a nižší gravimetrická kapacita (okolo $1\text{--}2 \text{ hm.\% H}_2$). V českém klimatu s výraznými sezónními výkyvy teplot je nutné zajistit izolaci a ekonomicky výhodné znovu ohřevné systémy (např. využití odpadního tepla z elektráren či kogeneračních jednotek) [72], [73].

Geograficky se jako nejvhodnější regiony jeví průmyslové oblasti s již existující energetickou infrastrukturou – Moravskoslezsko (Třinecko, Ostravsko) a Ústecko (Mostecko, Chomutovsko) – kde lze metalhydridové moduly integrovat do existujících sítí a využít průmyslové vedlejší produkty tepla [74], [75]. Zároveň je však nutné zohlednit, že během plnění zásobníků je absorpce vodíku exotermní proces, a proto je nezbytné zajištění účinného chlazení. Odvod tepla při plnění je klíčový pro zachování rychlosti sorpce a zabránění přehřátí lože. Na základě analýzy dostupných kapacit, klimatických podmínek a ekonomických faktorů doporučujeme v ČR z pohledu skladování vodíku implementaci metalhydridových zásobníků střední velikosti (kapacita $10\text{--}50 \text{ t H}_2$), kombinovaných s tepelnou integrací do průmyslových procesů, jako perspektivní alternativní nosič pro vyrovnání jarních a zimních nerovnováh v obnovitelné výrobě [27], [76].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.6 Účinnost skladování a zpětné konverze

Energetická bilance procesu skladování vodíku v metalhydridech zahrnuje analýzu energetických vstupů a výstupů při absorpci a desorpci vodíku. Účinnost systému je určena poměrem uložené a uvolněné energie k celkové spotřebě energie.

Energetická účinnost metalhydridových systémů pro skladování vodíku je klíčovým faktorem, který ovlivňuje jejich praktickou využitelnost a ekonomickou efektivitu. Tato účinnost je závislá především na typu použitého hydridu, provozních podmínkách (teplota a tlak) a efektivitě tepelného řízení. Optimalizace materiálového složení a zlepšení tepelného managementu jsou zásadní pro maximalizaci účinnosti těchto systémů.

Energetická účinnost metalhydridového systému se vyjadřuje jako poměr mezi energií uvolněnou během desorpce a celkovou energií dodanou pro absorpci a desorpci vodíku.

Účinnost se vypočítá dle vztahu:

$$\eta = \frac{\text{Uvolněná energie (kWh)}}{\text{Dodaná energie (kWh)}} \cdot 100 \quad (2.6)$$

Elementární hydridy, například hořečnatý hydrid (MgH_2), vykazují při cyklu absorpce a desorpce vodíku energetickou účinnost přibližně 60–70 %, což zahrnuje energetické nároky na ohřev a chlazení během procesu. Výhodou těchto hydridů je vysoká gravimetrická kapacita pro ukládání vodíku a nízké materiálové náklady. Jejich hlavní nevýhodou je však nutnost vysokých teplot pro desorpci (až 300 °C), což významně zvyšuje energetickou náročnost procesu [17]. MgH_2 se vyznačuje energetické hustotou až 2,257 MJ/kg a provozní stabilitou v rozmezí 250–550 °C, což jej činí atraktivním pro energetické aplikace, kde je prioritou vysoká kapacita [17], [77].

Intermetalické hydridy, jako jsou slitiny LaNi_5 nebo TiFe , dosahují účinnosti přibližně 75–85 %. Jejich hlavní výhodou jsou nízké provozní teploty (20–80 °C) a rychlá reakční kinetika. Na druhou stranu mají nižší gravimetrickou kapacitu (1–2 hm.%) oproti elementárním hydridům [17]. Slitina LaNi_5 umožňuje efektivní absorpci a desorpci vodíku již při nízkých teplotách, což z ní činí ideální volbu pro aplikace s častými cykly nabíjení a vybíjení [77].

Komplexní hydridy, například NaAlH_4 a LiBH_4 , vykazují účinnost kolem 50–65 %. Nabízejí vysokou gravimetrickou kapacitu (5–7 hm.%), avšak vyžadují vyšší desorpční teploty (100–200 °C) a mají pomalejší reakční kinetiku [17], [77].

Nanostrukturované metalhydridy představují pokročilou technologii s účinností kolem 70–90 % v závislosti na složení a úpravách. Tyto materiály výrazně zlepšují sorpční kinetiku díky zvýšené povrchové ploše a lepší tepelné vodivosti. Použití nanočástic TiO_2 , Ni nebo uhlíkových nanotrubic (CNT) výrazně snižuje teplotu desorpce a urychluje absorpci vodíku [17], [77].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Optimalizace tepelného řízení je zásadní pro zlepšení účinnosti metalhydridových systémů. Moderní systémy využívají pokročilé tepelné výměníky, tepelně vodivé příměsi (např. grafit, kovové pěny) a materiály s fázovým přechodem (PCM), které efektivně zajišťují přenos tepla při absorpci i desorpci [17], [77]. Tyto technologie snižují energetické ztráty a zvyšují celkovou účinnost systému.

Tepelné ztráty a využití odpadního tepla

Tepelné ztráty a efektivní využití odpadního tepla hrají klíčovou roli při optimalizaci účinnosti metalhydridových systémů pro skladování vodíku. Proces absorpce vodíku je exotermní a generuje značné množství tepla, zatímco proces desorpce je endotermní a vyžaduje přísun tepelné energie. Efektivní řízení teploty a minimalizace tepelných ztrát tak přímo ovlivňují rychlost a efektivitu těchto procesů [78].

Odvod tepla při absorpci

Během absorpce vodíku do metalhydridu vzniká značné množství tepla, které musí být efektivně odváděno, aby nedošlo k přehřátí materiálu. Použití materiálů s vysokou tepelnou vodivostí, jako jsou grafitové příměsi, uhlíkové nanotrubice a kovové pěny, výrazně zlepšuje přenos tepla v metalhydridových ložích a zabraňuje přehřátí, což vede ke zrychlení absorpce vodíku [57]. Experimenty ukázaly, že aplikace expandovaného grafitu a TiB_2 u MgH_2 výrazně zlepšuje kinetiku absorpce vodíku [53].

Dodávka tepla při desorpci

Proces desorpce vyžaduje dodávku tepelné energie, která rozkládá hydridové sloučeniny a uvolňuje vodík zpět do plynné fáze. Efektivní využití odpadního tepla z jiných průmyslových procesů, jako jsou palivové články nebo solární elektrárny, umožňuje snížení energetické náročnosti tohoto procesu [17]. Inovativním přístupem je integrace materiálů s fázovým přechodem (PCM) do konstrukce zásobníků, což zajišťuje plynulý přísun tepla pro desorpci bez nutnosti externích zdrojů energie [57].

Rekuperace tepla

Rekuperace tepla představuje účinnou metodu pro zvýšení energetické efektivity metalhydridových systémů. Princip rekuperace tepla u MH systémů může probíhat buď přímým přenosem tepla mezi dvěma loži (jedno hydriduje, druhé dehydrogenuje), nebo uchováním tepla v akumulacním médiu (např. PCM) a jeho následným využitím při desorpci. Praktické využití těchto konceptů je zatím omezeno na experimentální systémy, protože vyžaduje vhodné řízení a synchronizaci cyklů [79].

Optimalizace tepelného řízení

Optimalizace tepelného řízení zahrnuje nejen efektivní odvod a přívod tepla, ale také návrh samotného systému. Pokročilé technologie využívají tepelné výměníky s hliníkovými pěny, spirálové trubice a integrované tepelné trubice (heat pipes), které výrazně zvyšují přenos tepla

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

a zlepšují výkon systému [57]. Použití heat pipes umožňuje efektivní přenos tepla i při různých orientacích zásobníku, což zvyšuje flexibilitu designu a zajišťuje rovnoměrné zahřívání vrstvy metalhydridu [57].

Praktická implementace

Jedním z příkladů praktického využití odpadního tepla je integrace metalhydridového zásobníku s palivovým článkem, kde odpadní teplo z palivového článku slouží k regeneraci vodíku z metalhydridu. Tento systém dosahuje vysoké energetické účinnosti a snižuje potřebu externího zdroje tepla [58]. Další inovací je použití nanomateriálů a karbonových příměsí pro zvýšení tepelné vodivosti a zajištění rychlejších sorpčních procesů [57].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.7 Ekonomické aspekty

Metalhydridové technologie pro skladování vodíku vykazují vyšší počáteční investiční náklady ve srovnání s tradičními metodami, jako jsou stlačený a kapalný vodík. Nicméně díky nízkým provozním nákladům a vysoké účinnosti se dlouhodobě jeví jako ekonomicky výhodné řešení. Metalhydridové systémy umožňují bezpečné a efektivní skladování vodíku s využitím odpadního tepla z průmyslových procesů, což výrazně snižuje provozní náklady [80].

Díky schopnosti využívat nízkopotenciální teplo, například odpadní teplo z palivových článků nebo solárních systémů, mají metalhydridové technologie nižší energetické nároky na provoz než mechanické nebo kryogenní kompresory [80]. V technickoekonomické analýze bylo zjištěno, že náklady na skladování vodíku pomocí metalhydridů jsou přibližně srovnatelné s kapalnými organickými nosiči vodíku (LOHC), ale výrazně nižší než u kapalného vodíku (LH₂) [81].

Investiční náklady

Celkové investiční náklady na metalhydridové systémy závisí na použitém materiálu, konstrukci zásobníku a rozsahu výroby [82]. Například zásobníky využívající intermetalické hydridy (např. LaNi₅, TiFe) vyžadují vyšší počáteční investice kvůli nákladným surovinám a nutnosti integrovaného tepelného řízení [3].

Ekonomické výhody metalhydridových technologií

Navzdory vyšším počátečním investicím nabízejí metalhydridová úložiště významné dlouhodobé ekonomické výhody díky nízkým provozním nákladům [4]. Efektivní využití odpadního tepla snižuje celkové provozní výdaje [58].

Dále poskytují vysokou bezpečnost, protože vodík je chemicky vázán v pevné fázi, což snižuje riziko úniku nebo exploze [82].

Pro srovnání, technologie stlačeného a kapalného vodíku vyžadují vysoké náklady na kompresi a chlazení, zatímco LOHC technologie má vyšší náklady na chemickou úpravu a regeneraci nosičů vodíku [81].

Ekonomická analýza ukazuje, že metalhydridové technologie, i přes vyšší počáteční investice, nabízejí dlouhodobě výhodné řešení pro bezpečné a efektivní skladování vodíku. Klíčové faktory, jako je využití odpadního tepla a nízké provozní náklady, činí metalhydridy konkurenceschopnými zejména v průmyslových aplikacích a v oblastech s přístupem k obnovitelným zdrojům energie [81], [83].

Návratnost investic (ROI)

Návratnost investic do metalhydridových úložišť vodíku je ovlivněna především vysokými počátečními investičními náklady a nízkými provozními náklady. Dlouhodobé ekonomické analýzy ukazují, že při vhodném využití metalhydridových technologií, zejména v aplikacích

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

s dostupným odpadním teplem, může být investice do těchto systémů ekonomicky výhodná [58]. V porovnání s konvenčními technologiemi skladování vodíku, jako jsou vysokotlaké nebo kryogenní systémy, vykazují metalhydridové systémy nižší provozní náklady díky možnosti integrace odpadního tepla z jiných procesů [84].

Podle nejnovějších studií může metalhydridové úložiště snížit náklady na plnění vodíku až o 38,7 % díky eliminaci potřeby vysokotlakého kompresoru a snížení energetických ztrát spojených s kompresí vodíku [84]. Navíc efektivní řízení tepla v těchto systémech přispívá k prodloužení životnosti zařízení a snižuje potřebu časté údržby [58].

Významnou roli v návratnosti investic hraje také pokles cen metalhydridových materiálů díky technologickému pokroku a zvýšení výrobní kapacity [84]. Inovace v oblasti nanostrukturovaných materiálů a kompozitních hydridů vedou ke snížení výrobních nákladů a zvýšení sorpční kapacity, což dále zvyšuje ekonomickou atraktivitu těchto technologií [58].

Další pozitivní vliv na návratnost investic má zvyšující se poptávka po dekarbonizaci průmyslu a energetiky, což podporuje větší implementaci vodíkových technologií a přináší potenciální finanční pobídky a dotace [84].

V průmyslových podmínkách může být návratnost investic do metalhydridových systémů dosažena za 8–12 let v závislosti na specifických provozních podmínkách, ceně vstupní energie a možnostech využití odpadního tepla [58].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.8 Ekologické aspekty

Ekologické dopady technologií skladování vodíku na bázi metalhydridů je třeba hodnotit jak z pohledu emisní náročnosti samotného skladování, tak i při zpětné konverzi vodíku na energii.

Celková emisní náročnost metalhydridových systémů se v literatuře hodnotí pomocí analýz životního cyklu (LCA), které zahrnují i emise z výroby slitin a zařízení. Z hlediska legislativního vykazování emisí EU se však tyto fáze nezapočítávají a hodnotí se pouze provozní emise, které u MH systémů souvisejí zejména s potřebou chlazení a ohřevu během cyklů. Podle nedávné studie životního cyklu na pilotním AB₂ hydridovém systému vychází, že primární zdroje emisí CO₂ připadaly na těžbu a rafinaci kovů, energeticky náročnou syntézu hydridotvorné slitiny a dopravu materiálu na místo instalace. Zvýšení podílu recyklovaných kovů až o 50 % může výsledné emise snížit až o 30 %. Navíc využití odpadního tepla z průmyslových procesů pro inicializaci desorpce vodíku (tzv. waste heat integration) dokáže výrazně omezit potřebu primární energie, a tím i celkové emise během provozu skladovacího cyklu [85], [86].

Emisní náročnost zpětné konverze vodíku, tedy jeho uvolnění z metalhydridu, se promítá především do spotřeby tepla nutného pro desorpci při teplotách okolo 120–200 °C. Pokud je toto teplo dodáváno z fosilních paliv, zvyšuje se uhlíková stopa. Reálné odhady ukazují rozmezí přibližně 20–60 g CO₂ ekv./kWh, a to i za ideálních podmínek bez započítání ztrát. Pro lepší srovnatelnost to odpovídá přibližně 0,67–2 kg CO₂/kg H₂, pokud je potřebné teplo dodáváno spalováním zemního plynu. Při použití obnovitelného nebo odpadního tepla však poklesnou emise pod úroveň 5 g CO₂ ekv./kWh, což činí metalhydridy jednou z nejnižších emisních variant pro akumulaci energie. Z hlediska trvalé udržitelnosti je klíčové integrovat skladovací systémy s existujícími zdroji nízkoemisního tepla (biomasa, kogenerace, průmyslové spalinové plyny), čímž se minimalizují emise spojené s konverzí vodíku zpět na energii [86], [87].

Úspěšná implementace metalhydridových technologií pro skladování vodíku je úzce spjata s dostupností klíčových surovin, jako jsou Mg, Ti, Ni, La, Li a B. Tyto prvky tvoří základní složky různých typů hydridových materiálů, které umožňují efektivní ukládání a uvolňování vodíku. Jejich dostupnost, cena a udržitelnost těžby výrazně ovlivňují nejen ekonomickou rentabilitu metalhydridových systémů, ale také jejich environmentální dopad a geopolitickou bezpečnost dodavatelských řetězců.

Analýza dostupnosti klíčových surovin

Hořčík (Mg) je jedním z nejdostupnějších kovů na Zemi, nacházejícím se především v minerálech, jako jsou magnezit (MgCO₃), dolomit (CaMg(CO₃)₂) a brucit (Mg(OH)₂). Přibližně 85 % světové produkce hořčíku pochází z Číny, kde je vyráběn především energeticky náročným Pidgeonovým procesem, což má významné environmentální dopady [88]. I když je hořčík levný a dostupný, jeho hydrid MgH₂ vyžaduje vysoké teploty (300–400 °C) pro desorpci vodíku, což omezuje jeho širší využití [89].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Titan (Ti) je klíčovým prvkem používaným v metalhydridových slitinách, jako je TiFe. Těží se především z minerálů rutil (TiO_2) a ilmenit (FeTiO_3). Produkce titanu je energeticky náročná a zahrnuje složitý Krollův proces, což zvyšuje náklady na jeho výrobu a zároveň zatěžuje životní prostředí [90].

Nikl (Ni) je běžně využívaný v intermetalických hydridových slitinách, například v LaNi_5 . Těží se hlavně z lateritových rud a magmatických sulfidických ložisek. Výroba niklu je energeticky náročná a spojena s vysokými emisemi CO_2 . V roce 2024 byla těžba niklu jednou z hlavních příčin odlesňování v Indonésii, což podtrhuje environmentální a sociální problémy spojené s jeho produkcí [91].

Lanthan (La) je součástí intermetalických hydridů, jako je slitina LaNi_5 , která se hojně využívá v metalhydridových technologiích. Většina světové produkce lanthanu pochází z Číny, což zvyšuje geopolitickou závislost na tomto regionu a vytváří rizika spojená s monopolizací trhu s vzácnými zeminami [92].

Lithium (Li) je základní surovinou pro výrobu komplexních hydridů, jako je LiBH_4 . Největší zásoby lithia se nacházejí v Jižní Americe (Chile, Argentina), Austrálii a částečně v Evropě (Portugalsko). V roce 2024 v Srbsku proběhly masivní protesty proti plánované těžbě lithia kvůli obavám z ekologických dopadů, což vyvolalo debaty o omezení těžby tohoto strategického kovu [93]. Těžba lithia je spojena s vysokou spotřebou vody, která ohrožuje ekosystémy v suchých oblastech [88].

Bór (B) je zásadní pro výrobu komplexních hydridů, jako je LiBH_4 . Získává se z minerálů, jako jsou kolemanit, kernit a borax. Produkce boru je energeticky náročná a může být ekologicky problematická, zejména při chemických procesech, které zahrnují redukci borových halogenidů vodíkem [94].

Geopolitické a ekologické aspekty těžby surovin

Těžba a zpracování klíčových prvků pro výrobu metalhydridových materiálů, jako jsou La, Li, B, Ni, Mg a Ti, představují zásadní geopolitické a ekologické výzvy. Tyto materiály jsou nezbytné pro efektivní skladování vodíku, avšak jejich dostupnost je často omezená geograficky a technologicky náročná.

Geopolitické aspekty

Lanthan patří mezi vzácné zeminy, jejichž těžba a zpracování je silně koncentrováno v Číně, která ovládá více než 80 % globální produkce těchto prvků [95], [1]. Tento monopol zvyšuje geopolitická rizika a může vést k narušení dodávek, což negativně ovlivňuje průmyslové sektory závislé na těchto materiálech [96].

Těžba **lithia** je koncentrována v Jižní Americe (Chile, Argentina) a Austrálii, což činí globální trh závislým na několika klíčových regionech [97]. Vzhledem k rostoucí poptávce po lithiových

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

bateriích dochází ke strategickým investicím do nových těžebních oblastí, ale i ke geopolitickému napětí v regionech bohatých na lithium [98].

Bór je považován za strategickou surovinu a jeho hlavním světovým producentem je Turecko, které kontroluje více než 70 % globálních zásob [99]. Omezený počet producentů vede k obavám z monopolizace trhu a možným cenovým výkyvům.

Těžba **niklu** je geopoliticky citlivá, jelikož největšími producenty jsou Indonésie, Filipíny a Rusko [97]. Indonésie a Filipíny v posledních letech zavedly exportní omezení, což způsobilo růst cen niklu a ovlivnilo průmyslové sektory závislé na tomto kovu.

Hořčík je klíčovým kovem pro letecký a automobilový průmysl, přičemž Čína dominuje jeho globální produkci s podílem přibližně 80 % [100]. Tento monopol vytváří riziko geopolitické závislosti a možných obchodních omezení, zejména v kontextu rostoucích obchodních sporů mezi Čínou a Západem. Rychlý růst poptávky po hořčíku, zejména v odvětví lehkých slitin, vede k diskusím o diverzifikaci dodavatelských řetězců a hledání alternativních zdrojů, jako je recyklace a těžba v dalších regionech [101].

Titan je považován za strategický kov, zejména pro letecký a vojenský průmysl, přičemž jeho hlavní producenti jsou Čína, Rusko a Kazachstán [102]. Závislost západních zemí na dovozu titanu z těchto regionů představuje významné geopolitické riziko, zejména v kontextu současných mezinárodních sankcí vůči Rusku.

Ekologické dopady těžby

Těžba a zpracování těchto kovů přináší významnou ekologickou zátěž.

Těžba **lanthanu** je spojena s významnou kontaminací půdy a vodních zdrojů těžkými kovy a radioaktivními prvky. Zvláště v oblastech s intenzivní těžbou vzácných zemin, jako je Čína, dochází k znečištění arsenem, olovem a jinými toxickými prvky, což ohrožuje ekosystémy i zdraví obyvatel [103].

Těžba **lithia**, zejména v oblastech jako je solná pláň Atacama v Chile, má vážné ekologické dopady, včetně nadměrné spotřeby vody, degradace vegetace a zvýšení teploty půdy. Studie prokázaly, že rozšiřování těžby lithia v této oblasti vedlo k poklesu vegetačního pokryvu, poklesu vlhkosti půdy a celkovému zhoršení ekosystémů [104]. Navíc dochází k vážným dopadům na místní vodní zdroje, protože lithium se z roztoků získává procesem odpařování, což významně přispívá k vysychání krajiny [105].

Těžba **bóru** způsobuje značné ekologické dopady kvůli emisím toxických plynů a vysoké spotřebě energie při zpracování rud. V některých oblastech, jako je Írán, byly zjištěny vysoké koncentrace bóru v půdě, což negativně ovlivňuje vegetaci a kvalitu půdy [106].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Těžba **niklu**, zejména z lateritických rud, vede k rozsáhlé kontaminaci půdy a vodních zdrojů kyselými odpadními látkami a těžkými kovy. V Brazílii byla těžba niklu spojena se znečištěním vodních toků, což představuje riziko pro ekosystémy a lidské zdraví [107].

Těžba **hořčíku** je spojena s vysokými emisemi CO₂ a spotřebou energie, přičemž některé těžební oblasti v Číně čelí problémům s kontaminací podzemních vod těžkými kovy [101]. Recyklace hořčíku by mohla významně snížit jeho ekologickou stopu.

Těžba **titanu** je energeticky náročná a produkuje značné množství emisí CO₂, zejména při Krollově procesu. Výzkumy ukazují, že těžba titanu v Keni vedla k hromadění těžkých kovů v půdě, což může negativně ovlivnit rostliny a zdraví obyvatel [108].

Evropská situace a strategie

Evropská unie se snaží snížit svou závislost na dovozech kritických surovin prostřednictvím diverzifikace zdrojů, rozvoje domácí těžby a recyklace. Mezi hlavní strategické kroky patří rozvoj těžby lithia v Portugalsku a České republice, kde se nacházejí významná ložiska, která by mohla snížit evropskou závislost na dodávkách z Jižní Ameriky [109]. Kromě toho EU investuje do recyklačních technologií, například do zpracování vyřazených baterií a metalhydridových materiálů jako alternativního zdroje niklu a lanthanu.

Největší evropské naleziště titanu se nachází v Norsku, přičemž další zásoby jsou ve Španělsku, Francii a Finsku [109]. Lanthan a další vzácné zeminy jsou v Evropě omezené, ale nově objevené ložisko vzácných zemin ve Švédsku by mohlo přispět ke snížení závislosti na Číně [110].

V rámci strategie na zajištění dodávek kritických surovin byla vytvořena European Raw Materials Alliance (ERMA), která propojuje průmyslové partnery, výzkumné instituce a státní orgány s cílem posílit evropskou nezávislost na dodávkách strategických materiálů [111]. Kromě toho Evropský zákon o kritických surovinách (Critical Raw Materials Act) stanovuje cíle na zvýšení domácí těžby, recyklace a investic do mezinárodních partnerství [112].

EU také usiluje o rozšíření recyklace hořčíku, protože jeho těžba v Číně má vysokou uhlíkovou stopu. Evropská strategie zahrnuje investice do alternativních způsobů produkce, například elektrolýzy solí hořčíku z mořské vody, což by mohlo významně snížit spotřebu energie a emise CO₂ při jeho výrobě [113].

Dopady na klimatické cíle

Těžba a zpracování kritických surovin mají značný environmentální dopad, což ohrožuje klimatické cíle EU. Těžba lanthanu je energeticky náročná a přispívá ke znečištění vodních zdrojů a ekosystémů, zejména kvůli vysokým emisím CO₂ a vedlejším toxickým produktům [114]. Těžba titanu je spojena s rozsáhlými emisemi uhlíku, hlavně kvůli Krollovu procesu, který využívá redukci TiCl₄ hořčíkem, což je velmi energeticky náročný postup [115].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Těžba lithia v Jižní Americe výrazně vyčerpává vodní zdroje, což vede k vysychání ekosystémů [104]. Těžba niklu způsobuje kontaminaci vod kyselými odpady a těžkými kovy [107]. Hořčík je jedním z největších producentů emisí CO₂ v kovoprůmyslu, protože většina produkce probíhá v Číně s využitím uhlí [101].

EU proto investuje do recyklace kritických kovů, například z baterií a průmyslového odpadu [116], a hledá alternativní těžební technologie, jako je přímá extrakce lithia s nižší spotřebou vody [117]. Přejít na cirkulární ekonomiku a snižování závislosti na primární těžbě jsou klíčovými kroky k dosažení uhlíkové neutrality [118].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.9 Strategická a bezpečnostní opatření

Bezpečnost skladování vodíku pomocí metalhydridů vyžaduje specifická opatření v souladu s evropskou legislativou i s průmyslovou praxí. Následující přehled shrnuje klíčové aspekty rizik a potřebných zásahů.

Identifikace nebezpečnosti

Metalhydridové materiály nejsou klasifikovány jako extrémně nebezpečné podle nařízení (ES) č. 1272/2008 (CLP) jako látky reaktivní s vodou (třída 4.3), kdy při kontaktu s vodou uvolňují hořlavý plyn – vodík [119], [120]. V rámci systému NFPA 704 se metalhydridy typicky označují hodnotou 1–2 pro zdraví (dráždivé produkty, riziko podráždění kůže či očí při prachu), 3 pro hořlavost (uvolněný vodík snadno vzplane) a 0 pro reaktivitu (pevný hydrid sám o sobě není výbušný) [121].

Opatření při skladování

Skladování vodíku v metalhydridech je výrazně bezpečnější než u vysokotlakých nebo kryogenních systémů, protože se vodík váže chemicky při nízkém tlaku a teplotě. Opatření zahrnují:

- kontrolu teploty a řízení tepelné výměny (např. pomocí uzavřeného okruhu s heat-pipe),
- monitorování tlaku,
- konstrukci nádrží z netěkavých materiálů odolných proti korozi [29], [122].

Opatření při zpětné konverzi

Při uvolnění vodíku (desorpci) je klíčová kontrola ohřevu nádrží, aby nedošlo k nekontrolovanému uvolnění plynu. Dále je nutné:

- zabezpečit odvětrání systémů,
- využívat palivové články s integrovaným bezpečnostním vypínáním [123].

Opatření pro případ úniku

- zajistit rychlou detekci vodíku (senzory H₂),
- zajistit větrání prostoru (vodík má tendenci se hromadit u stropu),
- zabránit jiskření či otevřenému plamenu v okolí [124].

Opatření pro případ požáru

I když jsou metalhydridové systémy méně náchylné k výbuchům než tlakové nádoby, může dojít ke vzplanutí uvolněného vodíku. Doporučená opatření:

- hašení pomocí práškových nebo dusíkových systémů (ne vodou, kvůli reaktivitě některých hydridů),
- oddělené požární zóny v provozu,
- bezpečnostní ventily na nádržích [122].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.10 Legislativní omezení

Metalhydridy i s nimi spojené skladovací systémy podléhají přísným požadavkům na klasifikaci a označování podle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 (CLP), neboť při kontaktu s vodou či vlhkostí uvolňují vodík, což je považováno za nebezpečnou reakci (třída 4.3) [119], [120]. Vodík samotný, používaný při testech sorpce a desorpce, je klasifikován jako vysoce hořlavý plyn (kategorie H220) a musí být označen příslušným piktogramem „flame“ a signálním slovem „Danger“ [125], [126].

Veškeré elektrické i mechanické komponenty instalované v zónách, kde hrozí přítomnost vodíku, musí odpovídat požadavkům směrnice ATEX 2014/34/EU pro „equipment and protective systems intended for use in potentially explosive atmospheres“. Zařízení musí nést označení CE a Ex, být certifikováno v souladu s harmonizovanými normami CENELEC/CEN a provozovatel je povinen vymezit zóny (0, 1, 2) dle směrnice ATEX 1999/92/EC [127], [128].

Kdykoli celkové množství vodíku (nezávisle na formě) na jednom zařízení přesáhne dolní nebo horní prahové hodnoty 5 t a 50 t, uplatňuje se Seveso III (směrnice 2012/18/EU). Pro dolní práh (5 t) je vyžadována registrace a provedení základní vnitřní dokumentace o prevenci rizik. Pro horní práh (50 t) musí provozovatel zpracovat plnou bezpečnostní zprávu (QRA) a zřídit externí havarijní plán pro místní orgány i veřejnost [129], [130].

Na národní úrovni platí, že veškerá tlaková zařízení (včetně zásobníků metalhydridů) musí být navržena, vyrobena a provozována v souladu s vyhláškou č. 192/2022 Sb. („o vyhrazených technických tlakových zařízeních a požadavcích na zajištění jejich bezpečnosti“) a příslušnými částmi dřívější vyhlášky č. 18/1979 Sb. („o vyhrazených tlakových zařízeních“), vyhlášky č. 85/1978 Sb. („o kontrolách, revizích a zkouškách plynových zařízení“) a zákonem č. 250/2021 Sb. (o bezpečnosti práce). Provozovatelé musí zajistit pravidelné revize, kvalifikovanou obsluhu a vedení provozních předpisů, včetně dokumentace BOZP a protokolů o údržbě [131], [132].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.11 Technická a technologická omezení

Metalhydridové materiály představují jednu z nejperspektivnějších technologií pro efektivní a bezpečné skladování vodíku. Nabízejí vysokou hustotu uložené energie, bezpečnější provoz oproti vysokotlakým a kryogenním systémům. Přestože tyto technologie vykazují značný pokrok, jejich široké komerční nasazení naráží na několik zásadních technologických omezení. Tyto limity se týkají především vysokých provozních teplot a energetické náročnosti při uvolňování vodíku a také nízké tepelné vodivosti hydridových materiálů.

Vysoké teploty a energetická náročnost desorpce vodíku

Jedním z nejzásadnějších technologických omezení metalhydridových materiálů je vysoká teplota a energetická náročnost potřebná k uvolnění vodíku z hydridové fáze. Například MgH_2 vykazuje vysokou gravimetrickou kapacitu, avšak jeho desorpce vyžaduje teploty kolem 300–400 °C, což značně zvyšuje energetické nároky systému [4]. Podobně komplexní hydridy, jako je LiBH_4 , dosahují gravimetrické kapacity až 18,5 hm.%, avšak desorpce vodíku probíhá při teplotách nad 400 °C [16]. Tyto provozní teploty jsou z hlediska praktického využití energeticky neefektivní a omezují širší nasazení těchto materiálů.

Významný pokrok v této oblasti představuje použití katalyzátorů, které snižují aktivační energii, a tím i teplotu potřebnou pro desorpci vodíku. Katalyzátory na bázi přechodných kovů, jako jsou Ti, Fe, Mn nebo Ni, výrazně zlepšují kinetiku absorpce a desorpce. Například přidání 10 hm.% Mn_3O_4 nanopartikulí do MgH_2 vedlo ke snížení aktivační energie absorpce vodíku z 72,5 na 34,4 kJ/mol H_2 a současně snížilo teplotu desorpce o přibližně 100 °C [16]. Podobně dopování LiAlH_4 10 hm.% MgFe_2O_4 umožnilo desorpci 4 hm.% H_2 již při 90 °C, což je oproti původnímu materiálu výrazné zlepšení [16].

Další strategií pro snížení provozních teplot je nanostrukturace metalhydridů, která zvyšuje specifický povrch, a tím zlepšuje difuzi vodíku. Mechanické mletí MgH_2 s nanočásticemi Ti, Fe nebo Ni vedlo ke zlepšení kinetiky absorpce a desorpce a snížení teploty desorpce [2]. Přidání expandovaného přírodního grafitu do MgH_2 pak zlepšilo tepelnou vodivost a usnadnilo řízení teploty během absorpce a desorpce [16].

Významnou roli hraje také optimalizace tepelného managementu, protože nízká tepelná vodivost metalhydridů omezuje účinnost přenosu tepla během hydridačních a dehydridačních reakcí. Například MgH_2 má tepelnou vodivost pouhých 1–1,5 W/m·K, což zpomaluje reakce. Řešením je přidání tepelně vodivých materiálů, jako jsou kovové pěny nebo grafitové kompozity [133].

Navzdory těmto pokrokům zůstává vysoká energetická náročnost desorpce vodíku z metalhydridů jedním z hlavních technologických omezení. Pro dosažení širšího průmyslového nasazení těchto materiálů je nezbytné pokračovat ve výzkumu účinných

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

katalyzátorů, nanostrukturace a pokročilých tepelně vodivých materiálů, které umožní efektivní a ekonomicky výhodné ukládání a uvolňování vodíku [134], [135].

Nízká tepelná vodivost

Nízká tepelná vodivost metalhydridových materiálů představuje jedno z hlavních technologických omezení, které negativně ovlivňuje efektivitu absorpce a desorpce vodíku. Tento problém zásadně ovlivňuje rychlost reakčních procesů a celkovou výkonnost vodíkových úložišť, zejména v aplikacích, kde je vyžadována rychlá reakce a dynamická odezva systému.

Metalhydridy během absorpce a desorpce vodíku buď uvolňují, nebo pohlcují značné množství tepla v důsledku exotermních a endotermních reakcí. Aby mohly tyto procesy probíhat efektivně, je nezbytné zajistit rychlý a rovnoměrný přenos tepla do nebo z hydridového materiálu. Většina metalhydridů však trpí velmi nízkou tepelnou vodivostí, což vede k nerovnoměrnému zahřívání nebo ochlazování a výrazně zpomaluje reakční kinetiku.

Typickým příkladem je MgH_2 , jehož tepelná vodivost se pohybuje pouze kolem 1–1,5 W/m·K [9]. Tato nízká hodnota způsobuje pomalý odvod tepla při absorpci vodíku, což vede k místnímu přehřívání materiálu a zpomalení reakce. Naopak během desorpce dochází k pomalému dodávání tepla, což omezuje rychlost uvolňování vodíku. Výsledkem je nerovnoměrná teplotní distribuce v hydridovém loži, která snižuje účinnost systému.

Nízká tepelná vodivost má zásadní dopad zejména při návrhu větších hydridových zásobníků, kde dochází k výrazným teplotním gradientům. Tento problém se dále prohlubuje při vysokých rychlostech absorpce a desorpce, kdy je potřeba rychle odvádět nebo dodávat značné množství tepla.

Možnosti zlepšení tepelné vodivosti

Pro zlepšení tepelné vodivosti hydridových materiálů bylo navrženo několik strategií zaměřených na optimalizaci přenosu tepla. Jednou z možností je přidání tepelně vodivých materiálů, jako je expandovaný přírodní grafit, uhlíkové nanotrubice nebo kovové pěny, které výrazně zvyšují přenos tepla ve vrstvě hydridu. Tyto materiály vytvářejí tepelné kanály, jež umožňují rychlý a rovnoměrný rozvod tepla, čímž se minimalizují teplotní rozdíly a zvyšuje se efektivita absorpce a desorpce vodíku [13].

Dalším efektivním přístupem je kombinace hydridových materiálů s kovovými pěny z hliníku, mědi nebo nerezové oceli. Tyto pěny mají vysoký poměr povrchu k objemu, což umožňuje efektivní vedení tepla bez výrazného snížení skladovací kapacity. Přidání kovových pěn výrazně zlepšuje celkovou tepelnou vodivost vrstvy hydridu, což přispívá k lepšímu řízení teploty v celém systému [9].

Další strategií je nanostrukturace hydridů, která spočívá ve zmenšení difuzních cest a zvětšení povrchové plochy materiálů na nanoúrovni. Tento přístup vede ke zlepšení tepelné vodivosti a usnadňuje absorpci i desorpci vodíku. Nanokompozitní hydridy kombinují vysokou

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

skladovací kapacitu s lepšími tepelnými vlastnostmi, což je činí perspektivními pro pokročilé aplikace v oblasti vodíkového hospodářství [2].

Kromě těchto úprav hrají důležitou roli i pokročilé tepelné výměníky integrované přímo do hydridových reaktorů. Tyto výměníky, navržené například ve formě spirálových trubek nebo plochých desek, umožňují efektivnější přenos tepla přímo do hydridového materiálu. Optimalizovaná konstrukce těchto výměníků přispívá ke stabilizaci teploty v hydridovém loži a zvyšuje celkovou účinnost systému při ukládání a uvolňování vodíku.

Výzvy spojené se zlepšením tepelné vodivosti

Přestože přidání tepelně vodivých materiálů výrazně zlepšuje přenos tepla v hydridových systémech, přináší několik technických výzev, které je třeba zvážit. Jedním z hlavních omezení je snížení skladovací kapacity, protože vodivé příměsi samy o sobě neukládají vodík, a tím snižují celkovou objemovou a gravimetrickou kapacitu systému [136]. Tento faktor je obzvláště důležitý u aplikací, kde je klíčová maximální hustota uloženého vodíku.

Další významnou výzvou je zvýšení hmotnosti a objemu systému. Materiály jako kovové pěny nebo grafit mohou sice účinně zlepšit tepelnou vodivost, avšak jejich použití vede ke zvětšení rozměrů a hmotnosti úložiště, což je nevhodné zejména pro mobilní aplikace, kde je požadována nízká váha a kompaktní konstrukce [133].

Kromě těchto omezení je nutné brát v úvahu i finanční náročnost použitých materiálů. Vysoce vodivé složky, zejména uhlíkové nanomateriály, jsou drahé a jejich integrace do hydridových systémů zvyšuje celkové výrobní náklady. To může omezit široké nasazení těchto technologií, zejména v aplikacích, kde je klíčová ekonomická efektivita [57]. Optimalizace poměru mezi zlepšením tepelné vodivosti a zachováním přijatelné skladovací kapacity, nízké hmotnosti a dostupných nákladů proto zůstává zásadní výzvou pro další vývoj v oblasti metalhydridových úložišť.

Dlouhodobá cyklická stabilita

Dlouhodobá cyklická stabilita metalhydridových materiálů je klíčovým faktorem, který určuje jejich životnost a spolehlivost při opakovaných cyklech absorpce a desorpce vodíku. Během těchto procesů dochází k mechanickým a chemickým změnám, které mohou postupně vést k degradaci hydridového materiálu, poklesu jeho skladovací kapacity a zhoršení kinetických vlastností. Tento problém je zvláště výrazný u materiálů vystavených dlouhodobému provozu v náročných podmínkách.

Jedním z hlavních problémů je mechanická degradace, která vzniká v důsledku opakovaných objemových změn během absorpce a desorpce vodíku. Tyto změny vedou k praskání a fragmentaci částic, což způsobuje snížení mechanické stability a celkové skladovací kapacity materiálu. Například slitina LaNi_5 vykazuje po 10 000 cyklech absorpce a desorpce až 80 % pokles kapacity, což je způsobeno vznikem mikroprasklin a tvorbou neaktivních fází [13].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Podobné problémy byly zaznamenány i u dalších intermetalických hydridů, kde dochází k degradaci struktury a poklesu výkonu.

Dalším významným faktorem je disproportionace a tvorba stabilních fází, ke které dochází během dlouhodobého cyklování. Tento jev je typický například pro slitiny na bázi AB_5 intermetalických hydridů, které při vyšších provozních teplotách a tlacích podléhají chemickým změnám, vedoucím ke snížení skladovací kapacity. Tento proces je sice částečně vratný tepelnou regenerací při teplotách kolem 400–500 °C, ale představuje významnou překážku pro dlouhodobou spolehlivost těchto materiálů [59].

Povrchová kontaminace je dalším faktorem ovlivňujícím cyklickou stabilitu metalhydridů. Povrch materiálu může být kontaminován kyslíkem, vodou nebo jinými nečistotami, což vede ke snížení rychlosti absorpce vodíku a zhoršení celkové výkonnosti. Tento problém je zvláště významný v otevřených systémech, kde dochází ke kontaktu materiálu s okolní atmosférou. Naopak uzavřené systémy, kde je vodík recyklován, tento problém minimalizují [13].

Další výzvou je mechanické napětí způsobené objemovými změnami během absorpce a desorpce vodíku. Například $LaNi_5$ při absorpci expanduje o 18,9 %, což vede ke vzniku mechanického pnutí a mikroprasklin, které snižují životnost materiálu a s tím související kapacitu ukládání vodíku [137].

Pro zlepšení cyklické stability metalhydridových materiálů se využívá několik efektivních strategií. Legování hydridových slitin přidáním prvků jako Sn nebo Al pomáhá stabilizovat strukturu a snižuje tendenci k disproportionaci. Tato úprava zlepšuje dlouhodobou stabilitu a prodlužuje životnost materiálu [10]. Další možností jsou povrchové úpravy, například nanášení ochranných vrstev z niklu nebo uhlíkových materiálů, které chrání hydrid před oxidací a kontaminací, čímž se prodlužuje jeho životnost [59].

Tepelná regenerace je dalším efektivním způsobem obnovy kapacity materiálu. U materiálů, jako je $LaNi_5$, bylo pozorováno, že tepelná regenerace při teplotách 400–500 °C obnovila původní skladovací kapacitu a odstranila degradační produkty vzniklé během cyklování [59]. Významné výsledky byly dosaženy i použitím kompozitních materiálů, kde kombinace hydridů s polymerními nebo kovovými maticemi snižuje mechanické napětí a omezuje praskání, čímž přispívá k delší životnosti systému [9].

Tlakové požadavky

Některé metalhydridové materiály vyžadují zvýšené tlaky pro efektivní absorpci vodíku. Například slitina TiFe potřebuje tlak přibližně 10 bar, zatímco jiné slitiny a hydridy mohou vyžadovat ještě vyšší tlaky [9]. Vyšší provozní tlak komplikuje návrh bezpečných tlakových nádob, které musí splňovat přísné bezpečnostní normy, aby odolaly mechanickému namáhání a zabránily úniku vodíku. Vysokotlakové systémy tak vyžadují robustní konstrukci a často použití drahých materiálů, což zvyšuje náklady na celý systém.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Hybridní systémy skladování vodíku, které kombinují metalhydridové materiály s tlakem do 350 bar, představují kompromisní řešení pro automobilové aplikace. Tyto systémy umožňují zvýšit hustotu uloženého vodíku při nižším tlaku než čistě stlačené plyny, čímž zlepšují bezpečnost a účinnost [9].

Bezpečnostní rizika

I když je riziko výbuchu u metalhydridů nižší než u vysokotlakých plyných zásobníků, některé hydridové materiály jsou pyroforické a mohou se samovolně vznítit při kontaktu se vzduchem, což představuje významné bezpečnostní riziko v případě poškození kontejneru [3]. Kromě toho je třeba zohlednit toxicitu a možnost vdechnutí jemných práškových hydridů při manipulaci, což klade nároky na ochranná opatření při výrobě a provozu [3].

Dalším kritickým faktorem je riziko úniku vodíku z tlakových nádob. Vodík má velmi malé molekuly, které snadno difundují skrz různé materiály. Proto musí být nádoby navrženy s důrazem na minimalizaci úniku, například použitím speciálních výstelkových materiálů nebo pokročilých těsnicích technologií [12].

Pro zajištění bezpečnosti při manipulaci a skladování vodíku v kovových hydridových systémech je nezbytné dodržovat příslušné normy a standardy. Mezi klíčové patří ISO 16111:2018, která stanovuje požadavky na materiál, konstrukci, výrobu a testování přenosných systémů pro skladování vodíku absorbovaného v reverzibilních kovových hydridových sestavách s objemem do 150 litrů a maximálním tlakem 25 MPa [138]. Další důležitou normou je ISO 26142:2010, jež poskytuje pokyny pro navrhování, instalaci, provoz a údržbu systémů detekce úniku vodíku, což je zásadní pro včasnou identifikaci a reakci na možné úniky [139]. ISO/TR 15916:2015 nabízí obecné pokyny pro bezpečné nakládání s vodíkem v jeho plyných a kapalných formách, identifikuje základní bezpečnostní aspekty a rizika spojená s jeho používáním [140]. Pro konstrukci netopených tlakových nádob, včetně těch určených pro skladování vodíku, je relevantní norma ČSN EN 13445-2+A1 (695245), která specifikuje požadavky na materiály, čímž přispívá k minimalizaci rizika úniku vodíku a zajištění dlouhodobé integrity nádob [141]. Dodržování těchto norem a standardů je klíčové pro minimalizaci bezpečnostních rizik spojených se skladováním a manipulací s vodíkem v kovových hydridových systémech.

Návrh tlakových nádob

Tlakové nádoby určené pro skladování vodíku v metalhydridových systémech mají odlišné požadavky oproti běžným vysokotlakým lahvím používaným pro plyný vodík, viz. Tabulka 2.2. Metalhydridy umožňují nízkotlaké skladování vodíku [142].

Zásadním rozdílem oproti klasickým tlakovým lahvím je tepelná regulace, která je u metalhydridových nádob nezbytná. Absorpce a desorpce vodíku v hydridovém materiálu je

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

tepelně řízený proces, a proto nádoby často obsahují chladicí systémy nebo výměníky tepla, aby se zajistila stabilní dodávka vodíku [143].

Dalším významným faktorem je materiálová konstrukce tlakových nádob. Metalhydridy uchovávají vodík v pevné fázi, což snižuje riziko úniku a výbuchu oproti plynnému vodíku. Konstrukce těchto nádob je obvykle založena na ocelových pláštích s integrovanými výměníky tepla [144].

Další klíčovou výhodou metalhydridových systémů je vyšší hustota skladovaného vodíku na jednotku objemu. Díky tomu umožňují kompaktnější skladování vodíku při nižších tlacích a jsou vhodné pro mobilní i stacionární aplikace [145]. Například pro vodíkové palivové články ve vozidlech umožňují delší dojezd než běžné tlakové lahve [146].

Pro ilustraci lze uvést, že osobní vozidlo Toyota Mirai je vybaveno vysokotlakými kompozitními zásobníky o kapacitě 5,6 kg H₂ při tlaku 700 bar. Pokud by mělo být stejné množství vodíku uloženo v metalhydridovém zásobníku, odhadovaný objem by dosahoval desítek až stovek litrů a hmotnost by byla několikanásobně vyšší (řádově stovky kilogramů v závislosti na použité slitině). To ukazuje, že zatímco z hlediska objemové hustoty je technologie atraktivní, vysoká hmotnost je zásadní překážkou pro aplikace v osobní mobilitě.

Dalším aspektem je rychlost plnění metalhydridových zásobníků. Při absorpci vodíku dochází k uvolňování velkého množství tepla, které je nutné účinně odvádět, jinak se proces výrazně zpomalí. Proto je plnění metalhydridů časově náročnější než u tlakových nádob, což může v praxi znamenat delší časy tankování – podobně nebo i déle než u bateriové mobility. Naopak při výdeji vodíku (desorpci) lze využít teplo z palivového článku, který má účinnost přibližně 50 %. To znamená, že stejné množství tepla, jaké vzniká při výrobě elektřiny, lze efektivně použít pro uvolňování vodíku, takže rychlost výdeje obvykle odpovídá potřebám palivového článku [147].

TABULKA 2.2: POROVNÁNÍ METALHYDRIDOVÝCH TLAKOVÝCH LAHVÍ A LAHVÍ PRO PLYNNÝ VODÍK.

Vlastnost	Metalhydridové tlakové lahve	Tlakové lahve pro plynný vodík
Provozní tlak	30–50 bar	200 bar
Tepelná regulace	Nutná (chladicí systém)	Nepotřebná
Bezpečnostní riziko	Nižší (pevná fáze)	Vyšší (únik plynu, výbuch)
Materiál	Ocel s výměníky tepla	Ocel
Hustota vodíku	Vyšší na jednotku objemu	Nižší na jednotku objemu

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Z těchto rozdílů je patrné, že tlakové lahve pro metalhydridové skladování vodíku jsou optimalizovány pro bezpečnější a efektivnější skladování vodíku při nižších tlacích, což snižuje bezpečnostní rizika a umožňuje vyšší hustotu skladování oproti standardním plynovým lahvím.

Řešení a doporučení

Řešení a doporučení pro zmírnění tlakových a bezpečnostních omezení spočívají v několika klíčových opatřeních. Jedním z nich je využití pokročilých materiálů, přičemž vývoj nových slitin s nižšími tlakovými požadavky a vyšší stabilitou může výrazně snížit potřebu vysokotlakých systémů. Dalším důležitým krokem je zlepšení návrhu tlakových nádob, například integrací hybridních tlakových nádob kombinujících metalhydridy a stlačený vodík, což umožňuje optimalizaci bezpečnosti a skladovací kapacity [9]. Neméně podstatné je i dodržování přísných bezpečnostních norem, kde implementace mezinárodních bezpečnostních standardů a pravidelných kontrolních testů pomáhá minimalizovat riziko nehod [12].

2.11.1 Normy a technická doporučení

Skladování vodíku pomocí metalhydridů spadá pod víceúrovňový rámec technických norem a doporučení, který se neustále vyvíjí s cílem zajistit bezpečný, efektivní a standardizovaný provoz těchto systémů.

ISO 16111:2018 – tato norma stanovuje požadavky pro přenosné kontejnery na vodík využívající metalhydridy. Definuje kritéria bezpečnosti, návrhu, testování a značení těchto zařízení [148].

ISO/TS 16111:2006 – poskytuje bezpečnostní pokyny pro laboratorní manipulaci, testovací postupy úniků a hodnocení životnosti hydridové náplně [149].

ISO/TC 197 – technický výbor ISO pro vodíkové technologie, který vyvíjí rámec pro bezpečné použití vodíku, včetně skladovacích systémů využívajících metalhydridy [150].

EN 17339 – evropská norma zaměřená na tlakové nádoby plněné metalhydridovými slitinami pro skladování plynů, jako je vodík [151].

ADR – Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí.

TPG (Technická pravidla plynárenství) – v českém prostředí se na vodíkové technologie začínají aplikovat nově vznikající pravidla, přičemž pro metalhydridové zásobníky je nutná specifická úprava kvůli nízkotlaké povaze skladování [152].

TDG (Technická dopravní pravidla) – pravidla přepravy nebezpečných materiálů včetně vodíku upravují podmínky pro přepravu hydridových zásobníků, v souladu s klasifikací podle ADR (Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí) [153].

Směrnice 2014/68/EU – stanovuje požadavky na tlaková zařízení a jejich provoz v rámci EU [154].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Směrnice ATEX 2014/34/EU – definuje požadavky na vybavení a ochranné systémy určené pro prostředí s nebezpečím výbuchu [155].

Projektová doporučení a aplikace

Projekt HYDRIDE4MOBILITY v rámci programu Horizon 2020 identifikoval potřebu harmonizace technických standardů napříč EU, zejména při nasazení metalhydridových zásobníků v oblasti mobility a průmyslových zařízení. Doporučení projektu zahrnují:

- standardizaci testovacích protokolů pro dynamiku absorpce a desorpce,
- definici minimálních parametrů pro konstrukci nádrží,
- integraci bezpečnostních mechanismů do systémového návrhu [156].

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

2.12 Shrnutí

Metalhydridy jsou pevné sloučeniny kovu s vodíkem, v nichž je H_2 chemicky vázán na kovová jádra. Díky reverzibilní hydridaci (absorpci) a dehydrogenaci (desorpci) poskytují stabilní a bezpečné médium pro dlouhodobé i krátkodobé uskladnění vodíku. Hydridace je exotermní proces (uvolňuje 25–75 kJ/mol H_2), desorpce vyžaduje stejnou dodanou energii – obvykle tepelný ohřev na 120–300 °C.

Podle složení lze metalhydridy dělit na elementární (MgH_2 , AlH_3 , TiH_2), intermetalické ($LaNi_5$, $TiFe$), komplexní ($NaAlH_4$, $LiBH_4$) a nanostrukturované formy. Elementární hydridy nabízejí vysokou gravimetrickou kapacitu (u MgH_2 až 7,6 hm.%), ale mají vysoké provozní teploty a pomalou kinetiku. Intermetalické hydridy mají nižší kapacitu (1–2 hm.%), avšak pracují při teplotách blízkých okolní teplotě a vykazují rychlé sorpční cykly. Komplexní hydridy dosahují gravimetrické kapacity až 10–18 hm.%, ale vyžadují katalyzátory a vyšší teploty desorpce. Nanostrukturované materiály, např. MgH_2 s uhlíkovými nanotrubicemi nebo TiO_2 , zlepšují tepelný přenos a kinetiku sorpce/desorpce, a tím snižují teplotní nároky.

Objemová hustota vodíku v metalhydridových systémech se pohybuje kolem 0,1–0,15 kg H_2 /l, což převyšuje hustotu plynného vodíku při 700 bar. Kinetika cyklů bývá v řádu minut až hodin. Díky pevné vazbě nevyžadují po naplnění žádný kontinuální energetický příkon, čímž eliminují úniky při dlouhodobém skladování (měsíce až roky). Pro krátkodobé využití (dny–týdny) se experimentálně uplatňují kovové pěny, tepelné příměsi či kapalné suspenze, které akcelerují termální výměnu a zkracují dobu cyklů.

Technologická úroveň připravenosti (TRL) ukazuje, že komplexní a lehké hydridy mají nízké TRL, zatímco tradiční intermetalické hydridy dosahují TRL 7–9 a nalézají komerční uplatnění v zásobnících pro vyrovnávání zátěže či palivových článků (vysokozdvížné vozíky, lokomotivy).

Bezpečnost metalhydridů je vysoká, protože vodík je vázán v pevném stavu a uvolňuje se pomalu. Systémy musejí být chráněny před vlhkostí, vybaveny tlakovými ventily a přehřívacími čidly. V případě úniku je vhodné nucené odvětrávání a detekce H_2 senzory. Hašení požárů vyžaduje suché prášky třídy D nebo inertní materiály, nikoliv vodu či pěnu.

Ekologicky jsou hlavní zátěží emise spojené s výrobou hydridových slitin (těžba, syntéza). Ty lze významně snížit využitím recyklovaných kovů a integrací odpadního tepla. Při provozu pak mohou být emise velmi nízké, zejména pokud se využívají obnovitelné nebo odpadní zdroje energie.

Ekonomicky metalhydridové systémy vyžadují vyšší investice než konvenční technologie, avšak jejich provozní náklady jsou naopak relativně nízké. Díky dlouhé životnosti a možnosti využití průmyslového odpadního tepla se proto jeví jako perspektivní řešení zejména pro stacionární a průmyslové aplikace.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

V podmínkách České republiky se metalhydridové systémy jeví jako vhodné zejména pro menší modulární aplikace s kratším časovým horizontem ukládání (hodiny až dny), nikoli pro sezónní zásoby v řádu měsíců. Prostor pro zlepšení spočívá především v oblasti tepelného managementu zásobníků, využití průmyslového odpadního tepla, zapojení recyklovaných kovů při výrobě slitin a v integraci metalhydridů do pilotních projektů obnovitelné energetiky. Tyto kroky mohou zvýšit efektivitu i ekonomickou dostupnost technologie a podpořit její širší nasazení v průmyslových a stacionárních aplikacích v ČR.

Na základě výše uvedeného technického, technologického, bezpečnostního, environmentálního a ekonomického zhodnocení lze systémy uskladnění vodíku v metalhydridových materiálech posuzovat nejen z hlediska jejich vnitřních vlastností, ale také v širším kontextu jejich praktického uplatnění a dalšího rozvoje. Pro systematické a přehledné vyhodnocení silných a slabých stránek této technologie, stejně jako identifikaci externích příležitostí a rizik souvisejících s jejím nasazením v reálných podmínkách, je dále využita SWOT analýza (Obrázek 2.2). Ta poskytuje syntetický pohled na současné postavení metalhydridového uskladnění vodíku a vytváří východisko pro další strategické úvahy a rozhodovací procesy.

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Vysoká objemová hustota uloženého vodíku a bezpečné skladování při nízkém tlaku. Provozní bezpečnost – vodík je vázán v pevné fázi, minimální riziko úniku nebo výbuchu. Modularita a škálovatelnost – vhodné pro malé i velké energetické aplikace. Integrace s elektrolyzéry – možnost přímého připojení bez kompresorů. Vhodné pro stacionární systémy (bezpečné, stabilní, bez odpařování).	Vyšší teploty desorpce u vybraných hydridů (např. MgH_2 ~300 °C), nutnost tepelného řízení; intermetalické hydridy mohou pracovat při nižších teplotách (přibližně 20–80 °C). Pomalá absorpční/desorpční kinetika , zpožděná reakce na změny v poptávce po vodíku. Vysoké náklady na suroviny (např. La, Ti) a syntézu hydridů. Energetická náročnost regenerace určitých typů hydridů (např. LiBH_4). Omezená dostupnost některých kovů, dopady těžby na životní prostředí.
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Podpora programů EU (Horizon Europe / Clean Hydrogen Partnership). Integrace s obnovitelnými zdroji – využití odpadního tepla během absorpce/desorpce. Rostoucí poptávka po bezpečném skladování energie . Vývoj nanostrukturovaných hydridů – zlepšení kinetiky a tepelné vodivosti.	Konkurenční technologie – LOHC, komprese a kryogenní skladování. Kolísání cen kovů a surovin pro výrobu hydridů. Nedostatek průmyslových pilotních projektů , nejednotná technologická připravenost v závislosti na typu hydridu (komplexní/lehké hydridy TRL 2–3, nanostrukturované typicky TRL 2–4; intermetalické hydridy vyšší TRL). Komplexní řízení teploty – riziko snížení účinnosti systému.

OBRÁZEK 2.2: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ METALHYDRIDŮ JAKO NOSIČE VODÍKU.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Použité zkratky

Zkratka	Název
ADR	Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí
APU	Pomocná energetická jednotka
ATEX	Výbušné atmosféry
BOZP	Bezpečnost a ochrana zdraví při práci
CENELEC /CEN	Evropský výbor pro normalizaci v elektrotechnice
CLP	Klasifikace, označování a balení
CNT	Uhlíkové nanotrubice
ČSN	Česká technická norma
ERMA	Evropská aliance pro suroviny
CH ₂	Stlačený vodík
ISO	Mezinárodní organizaci pro normalizaci
LH ₂	Kapalný vodík
LHTES	Akumulace tepelné energie s využitím latentního tepla
LOHC	Kapalné organické nosiče vodíku
MH	Metalhydridy
NFPA	Národní asociace požární ochrany
PCM	Materiály s fázovým přechodem
PCT	Tlak-Složení-Teplo
PEM	Protonová výměnná membrána
QRA	Kvantitativní hodnocení rizik
ROI	Návratnost investic
SOEL	Elektrolyzér s tuhými oxidy
TDG	Přeprava nebezpečného zboží
TPG	Technická pravidla v oboru plynových zařízení
TRL	Technologická připravenost systému

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] K. C. Hoffman, J. J. Reilly, F. J. Salzano, C. H. Waide, R. H. Wiswall, and W. E. Winsche, "METAL HYDRIDE STORAGE FOR MOBILE STATIONARY APPLICATIONS-i," Pergamon Press, 1976.
- [2] O. Be~nauer, "METAL HYDRIDE TECHNOLOGY," IO, 1988.
- [3] N. Klopčič, I. Grimmer, F. Winkler, M. Sartory, and A. Trattner, "A review on metal hydride materials for hydrogen storage," Nov. 20, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.est.2023.108456.
- [4] C. Drawer, J. Lange, and M. Kaltschmitt, "Metal hydrides for hydrogen storage – Identification and evaluation of stationary and transportation applications," Jan. 30, 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.est.2023.109988.
- [5] Kai. Sundmacher, *Molten carbonate fuel cells: modeling, analysis, simulation, and control.* Wiley-VCH; [John Wiley, distributor], 2007.
- [6] L. Schlapbach and A. Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications." [Online]. Available: <http://doc.rero.ch>
- [7] S. N. Nyamsi, M. Lototsky, and I. Tolj, "Selection of metal hydrides-based thermal energy storage: Energy storage efficiency and density targets," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 50, pp. 22568–22583, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.100.
- [8] C. Milanese *et al.*, "Complex hydrides for energy storage," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 15, pp. 7860–7874, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.208.
- [9] J. Bellosta von Colbe *et al.*, "Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 15, pp. 7780–7808, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.104.
- [10] B. P. Tarasov *et al.*, "Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 25, pp. 13647–13657, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.085.
- [11] F. S. Yang, G. X. Wang, Z. X. Zhang, X. Y. Meng, and V. Rudolph, "Design of the metal hydride reactors – A review on the key technical issues," Apr. 2010. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.01.053.
- [12] S. Ali, N. Abbas, S. A. Khan, I. Malik, and M. Mansha, "Chemical-based Hydrogen Storage Systems: Recent Developments, Challenges, and Prospectives," Aug. 19, 2024, *John Wiley and Sons Ltd.* doi: 10.1002/asia.202400320.
- [13] M. Paskevicius, D. A. Sheppard, K. Williamson, and C. E. Buckley, "Metal hydride thermal heat storage prototype for concentrating solar thermal power," *Energy*, vol. 88, pp. 469–477, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.05.068.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [14] A. Nakano *et al.*, “Study on a metal hydride tank to support energy storage for renewable energy,” *J Alloys Compd*, vol. 580, no. SUPPL1, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.152.
- [15] S. K. Dewangan, M. Mohan, V. Kumar, A. Sharma, and B. Ahn, “A comprehensive review of the prospects for future hydrogen storage in materials-application and outstanding issues,” Oct. 10, 2022, *John Wiley and Sons Ltd*. doi: 10.1002/er.8322.
- [16] M. Davis Cortina, M. Romero de Terreros Aramburu, A. M. Neves, L. Hurtado, J. Jepsen, and U. Ulmer, “The Integration of Thermal Energy Storage Within Metal Hydride Systems: A Comprehensive Review,” Dec. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/inorganics12120313.
- [17] V. K. Kukkapalli, S. Kim, and S. A. Thomas, “Thermal Management Techniques in Metal Hydrides for Hydrogen Storage Applications: A Review,” Apr. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/en16083444.
- [18] S. S. Mohammadshahi, E. M. A. Gray, and C. J. Webb, “A review of mathematical modelling of metal-hydride systems for hydrogen storage applications,” Feb. 09, 2016, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.079.
- [19] E. Kuhnert, M. Bodner, D. Stepanov, and V. Hacker, “(Digital Presentation) Heat Transfer Enhancement in Room-Temperature Metal Hydride Storage Systems,” *ECS Meeting Abstracts*, vol. MA2022-01, no. 38, pp. 1716–1716, Jul. 2022, doi: 10.1149/MA2022-01381716MTGABS.
- [20] A. Kazakov, D. Blinov, I. Romanov, D. Dunikov, and V. Borzenko, “Metal hydride technologies for renewable energy,” *E3S Web of Conferences*, vol. 114, Sep. 2019, doi: 10.1051/E3SCONF/201911405005.
- [21] K. Malleswararao, N. Aswin, S. Srinivasa Murthy, and P. Dutta, “Studies on long-term and buffer modes of operations of a thermal energy storage system using coupled metal hydrides,” *Energy*, vol. 258, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.ENERGY.2022.124868.
- [22] P. Modi and K. F. Aguey-Zinsou, “Room Temperature Metal Hydrides for Stationary and Heat Storage Applications: A Review,” *Front Energy Res*, vol. 9, Apr. 2021, doi: 10.3389/FENRG.2021.616115/PDF.
- [23] M. Oprüşan, “Remote Community Wind-Hydrogen-Diesel Energy Solution: The Case of Ramea Island, Newfoundland,” pp. 647–653, Accessed: Jun. 09, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/>
- [24] J. Flynn, “Ramea Wind-Hydrogen-Diesel Project”, Accessed: Jun. 09, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/>
- [25] A. Eté and Ø. Ulleberg, “EWEC 2009 - Marseille THE UTSIRA WIND /HYDROGEN DEMONSTRATION SYSTEM IN NORWAY: ANALYSIS AND OPTIMISATION USING SYSTEM MODELLING TOOLS”, Accessed: Jun. 09, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/>

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [26] Ø. Ulleberg, T. Nakken, and A. Eté, "The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 1841–1852, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2009.10.077.
- [27] J. P. Vanhanen, P. D. Lund, and J. S. Tolonen, "Electrolyser-metal hydride-fuel cell system for seasonal energy storage," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 4, pp. 267–271, 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00065-7.
- [28] C. M. Rangel, V. R. Fernandes, Y. Slavkov, and L. Bozukov, "Integrating hydrogen generation and storage in a novel compact electrochemical system based on metal hydrides," *J Power Sources*, vol. 181, no. 2, pp. 382–385, Jul. 2008, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.01.044.
- [29] I. Martinček, J. Jandačka, and M. Malcho, "Metal Hydride Hydrogen Storage as a Safe Alternative to Traditional Hydrogen Storage Methods," *System Safety: Human – Technical Facility – Environment*, vol. 6, no. 1, pp. 218–226, Dec. 2024, doi: 10.2478/CZOTO-2024-0024.
- [30] P. Adametz, K. Müller, and W. Arlt, "Energetic evaluation of hydrogen storage in metal hydrides," *Int J Energy Res*, vol. 40, no. 13, pp. 1820–1831, Oct. 2016, doi: 10.1002/ER.3563.
- [31] T. A. Johnson, D. Dedrick, and R. Behrens, "Durability study of a vehicle-scale hydrogen storage system.," Nov. 2010, doi: 10.2172/1011659.
- [32] C. Jensen, S. McGrady, G. Severa, J. Eliseo, and M. Chong, "Final Report: DE-FC36-05GO15063, Fundamental Studies of Advanced High-Capacity, Reversible Metal Hydrides," May 2013, doi: 10.2172/1169445.
- [33] F. Sørensen *et al.*, "Scenarios for the Utilisation of Hydrogen as an Energy Carrier in the Future Energy System in Denmark," *World Renewable Energy Congress VI*, pp. 2517–2520, 2000, doi: 10.1016/B978-008043865-8/50551-1.
- [34] K. Alms, B. Ahrens, M. Graf, and M. Nehler, "Underground hydrogen storage in Germany: Geological and infrastructural requirements," *Symposium on Energy Geotechnics 2023*, Oct. 2023, doi: 10.59490/SEG.2023.569.
- [35] V. A. Yartys *et al.*, "HYDRIDE4MOBILITY: An EU HORIZON 2020 project on hydrogen powered fuel cell utility vehicles using metal hydrides in hydrogen storage and refuelling systems," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 72, pp. 35896–35909, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.190.
- [36] M. J. Adams, M. D. Wadge, D. Sheppard, A. Stuart, and D. M. Grant, "Review on onshore and offshore large-scale seasonal hydrogen storage for electricity generation: Focusing on improving compression, storage, and roundtrip efficiency," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 73, pp. 95–111, Jul. 2024, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2024.05.421.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [37] M. G. Shelyapina, "Metal Hydrides for Energy Storage," in *Handbook of Ecomaterials*, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 1–36. doi: 10.1007/978-3-319-48281-1_119-1.
- [38] A. Małachowska, N. Łukasik, J. Mioduska, and J. Gębicki, "Hydrogen Storage in Geological Formations—The Potential of Salt Caverns," *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 14, Jul. 2022, doi: 10.3390/EN15145038.
- [39] A. S. Lord, P. H. Kobos, and D. J. Borns, "Geologic storage of hydrogen: Scaling up to meet city transportation demands," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 28, pp. 15570–15582, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.07.121.
- [40] I. Vlăduță *et al.*, "Hydrogen Storage in Offshore Salt Caverns for Reducing Ships Carbon Dioxide Footprint," *Technium: Romanian Journal of Applied Sciences and Technology*, vol. 4, no. 9, pp. 1–11, Oct. 2022, doi: 10.47577/TECHNIUM.V4I9.7547.
- [41] D. A. Sheppard and C. E. Buckley, "The potential of metal hydrides paired with compressed hydrogen as thermal energy storage for concentrating solar power plants," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 18, pp. 9143–9163, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.271.
- [42] Government of Canada, "Technology Readiness Levels (TRL)," Apr. 2021, [Online]. Available: <https://ised-isde.canada.ca/site/clean-growth-hub/en/technology-readiness-level-trl-assessment-tool>
- [43] D. A. Lesch *et al.*, "Discovery of Novel Complex Metal Hydrides for Hydrogen Storage through Molecular Modeling and Combinatorial Methods," Feb. 2011, doi: 10.2172/1004939.
- [44] V. Stavila, R. K. Bhakta, T. M. Alam, E. H. Majzoub, and M. D. Allendorf, "Reversible hydrogen storage by NaAlH₄ confined within a titanium-functionalized MOF-74(Mg) nanoreactor.," *ACS Nano*, vol. 6 11, no. 11, pp. 9807–17, Nov. 2012, doi: 10.1021/NN304514C.
- [45] V. Shukla *et al.*, "A dual borohydride (Li and Na borohydride) catalyst/additive together with intermetallic FeTi for the optimization of the hydrogen sorption characteristics of Mg(NH₂)₂/2LiH.," *Dalton transactions*, vol. 48, no. 30, pp. 11391–11403, 2019, doi: 10.1039/C9DT02270H.
- [46] A. Schneemann *et al.*, "Nanostructured Metal Hydrides for Hydrogen Storage," Nov. 28, 2018, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00313.
- [47] R. A. Varin, L. Zbroniec, M. Polanski, and J. Bystrzycki, "A Review of Recent Advances on the Effects of Microstructural Refinement and Nano-Catalytic Additives on the Hydrogen Storage Properties of Metal and Complex Hydrides," *Energies (Basel)*, vol. 4, no. 1, pp. 1–25, 2011, doi: 10.3390/EN4010001.
- [48] C. Park, J. W. Kim, K. Bae, S. Jeong, and K. Kang, "Investigation of Thermal Management Parameters of Metal Hydride Based Hydrogen Storage System," vol. 29, pp. 251–259, doi: 10.7316/KHNES.2018.29.3.251.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [49] X. X. Cao, F. S. Yang, Z. Wu, Y. Q. Wang, and Z. X. Zhang, "Experimental Study on the Hydrogen Storage Properties of LaNi₅ Alloy in Repeated Hydriding/Dehydriding Cycles," *Adv Mat Res*, vol. 815, pp. 25–30, 2013, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.815.25.
- [50] T. I. Bratanich, S. M. Solonin, and V. V. Skorokhod, "Mechanical activation of hydrogen sorption with intermetallic compounds LaNi₅ and TiFe in powder systems," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 5, pp. 353–355, 1995, doi: 10.1016/0360-3199(94)00062-5.
- [51] M. M. Rampai, C. B. Mtshali, N. S. Seroka, and L. Khotseng, "Hydrogen production, storage, and transportation: recent advances," Feb. 23, 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d3ra08305e.
- [52] U. Eberle, G. Arnold, and R. Von Helmolt, "Hydrogen storage in metal-hydrogen systems and their derivatives," *J Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 456–460, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.050.
- [53] A. L. Facci, M. Lauricella, S. Succi, V. Villani, and G. Falcucci, "Optimized modeling and design of a pcm-enhanced h₂ storage," *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 6, Mar. 2021, doi: 10.3390/en14061554.
- [54] N. Klopčič, I. Grimmer, F. Winkler, M. Sartory, and A. Trattner, "A review on metal hydride materials for hydrogen storage," Nov. 20, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.est.2023.108456.
- [55] M. S. Choudhari and V. K. Sharma, "Thermodynamic simulation of hydrogen based thermochemical energy storage system," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 30, pp. 16440–16452, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.074.
- [56] Z. Cao, F. Habermann, K. Burkmann, M. Felderhoff, and F. Mertens, "Unstable Metal Hydrides for Possible On-Board Hydrogen Storage," Jun. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/hydrogen5020015.
- [57] R. Sreeraj, A. K. Aadithiyan, and S. Anbarasu, "Integration of thermal augmentation methods in hydride beds for metal hydride based hydrogen storage systems: Review and recommendation," Aug. 25, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.est.2022.105039.
- [58] S. H. Suarez, D. Chabane, A. N'Diaye, Y. Ait-Amirat, and A. Djerdir, "Feasibility of efficiency improvement in a fuel cell system powered by a metal hydride tank," in *IECON Proceedings (Industrial Electronics Conference)*, IEEE Computer Society, 2022. doi: 10.1109/IECON49645.2022.9968539.
- [59] M. V. Lototsky, V. A. Yartys, B. G. Pollet, and R. C. Bowman, "Metal hydride hydrogen compressors: A review," in *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, Apr. 2014, pp. 5818–5851. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.158.
- [60] L. Ouyang, K. Chen, J. Jiang, X. S. Yang, and M. Zhu, "Hydrogen storage in light-metal based systems: A review," *J Alloys Compd*, vol. 829, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154597.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [61] M. V. Lototsky, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, and V. Yartys, "The use of metal hydrides in fuel cell applications," Feb. 01, 2017, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.pnsc.2017.01.008.
- [62] F. Franke, S. Kazula, and L. Enghardt, "Elaboration and outlook for metal hydride applications in future hydrogen-powered aviation," *Aeronautical Journal*, Jul. 2024, doi: 10.1017/aer.2024.53.
- [63] C. Song *et al.*, "Using metal hydride H₂ storage in mobile fuel cell equipment: Design and predicted performance of a metal hydride fuel cell mobile light," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 27, pp. 14896–14911, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.069.
- [64] S. H. Suarez, D. Chabane, A. N'Diaye, Y. Ait-Amirat, and A. Djerdir, "Dynamic and Static characterization of the absorption process in metal hydride tanks for Mobile Applications," in *2021 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2021 - Proceedings*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2021. doi: 10.1109/VPPC53923.2021.9699300.
- [65] SG Hydrogen, "A NEW ERA OF MODERN ENERGY." [Online]. Available: <https://www.solarglobal.cz/en/vodik?utm>
- [66] H2MobilHydride, "Development and Processing of Advanced Metal Hydride Composites with Specific Microstructure Properties for Mobile Hydrogen Storage Applications." [Online]. Available: <https://www.h2mobilhydride.zcu.cz/en/>
- [67] P. Kobos, A. Lord, D. Borns, and G. Klise, "A LIFE CYCLE COST ANALYSIS FRAMEWORK FOR GEOLOGIC STORAGE OF HYDROGEN: A USER'S TOOL," Sep. 2011, doi: 10.2172/1029761.
- [68] P. Gabrielli, A. Poluzzi, G. J. Kramer, C. Spiers, M. Mazzotti, and M. Gazzani, "Seasonal energy storage for zero-emissions multi-energy systems via underground hydrogen storage," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 121, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.RSER.2019.109629.
- [69] C. Martínez de León, C. Ríos, P. Molina, and J. J. Brey, "Levelized Cost of Storage (LCOS) for a hydrogen system," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 52, pp. 1274–1284, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2023.07.239.
- [70] T. Sato *et al.*, "Hydrogen Absorption Reactions of Hydrogen Storage Alloy LaNi₅ under High Pressure," *Molecules*, vol. 28, no. 3, Feb. 2023, doi: 10.3390/MOLECULES28031256.
- [71] A. N. Kazakov, V. I. Borzenko, D. O. Dunikov, I. A. Romanov, and D. V. Blinov, "Efficient LaNi₅-Based Hydride-Forming Materials for Energy Storage Systems," *Nanobiotechnology Reports*, vol. 16, no. 2, pp. 188–194, Mar. 2021, doi: 10.1134/S2635167621020087.
- [72] A. Chibani, C. Bougriou, and S. Merouani, "Simulation of hydrogen absorption/desorption on metal hydride LaNi₅-H₂: Mass and heat transfer," *Appl Therm Eng*, vol. 142, pp. 110–117, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.APPLTHERMALENG.2018.06.078.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [73] S. N. Nyamsi, M. Lototskyy, and I. Tolj, "Selection of metal hydrides-based thermal energy storage: Energy storage efficiency and density targets," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 50, pp. 22568–22583, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.100.
- [74] M. Davis Cortina, M. Romero de Terreros Aramburu, A. M. Neves, L. Hurtado, J. Jepsen, and U. Ulmer, "The Integration of Thermal Energy Storage Within Metal Hydride Systems: A Comprehensive Review," Dec. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/inorganics12120313.
- [75] P. Moldřík and R. Šebesta, "Hydrogen fuel cells as a part of the system for accumulation of electric energy," *2009 10th International Conference on Electrical Power Quality and Utilisation*, pp. 1–6, 2009, doi: 10.1109/EPQU.2009.5318860.
- [76] S. Barberis, M. Rivarolo, and A. Sorce, "Thermal Energy Storage technologies for the optimal management of metal hydride hydrogen storage systems," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics, 2023. doi: 10.1088/1742-6596/2648/1/012061.
- [77] S. N. Nyamsi and I. Tolj, "The impact of active and passive thermal management on the energy storage efficiency of metal hydride pairs based heat storage," *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 11, Jun. 2021, doi: 10.3390/en14113006.
- [78] V. K. Kukkapalli, S. Kim, and S. A. Thomas, "Thermal Management Techniques in Metal Hydrides for Hydrogen Storage Applications: A Review," Apr. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/en16083444.
- [79] S. S. Bhogilla, "Numerical simulation of metal hydride based thermal energy storage system for concentrating solar power plants," *Renew Energy*, vol. 172, pp. 1013–1020, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.03.109.
- [80] M. Lototskyy and V. Linkov, "Thermally driven hydrogen compression using metal hydrides," Dec. 01, 2022, *John Wiley and Sons Ltd*. doi: 10.1002/er.8189.
- [81] F. Munadi and D. Supramono, "Techno-Economic Analysis Of Hydrogen Storage Technologies For Transport Applications," vol. 7, no. 1, 2024, doi: 10.55606/isaintek.v1i7.184.
- [82] G. Sandrock and J. Sedriks, "STATE-OF-THE-ART REVIEW OF HYDROGEN STORAGE IN REVERSIBLE METAL HYDRIDES FOR MILITARY FUEL CELL APPLICATIONS Prepared by," 1997.
- [83] G. Amica, P. Arneodo Larochette, and F. C. Gennari, "Light metal hydride-based hydrogen storage system: Economic assessment in Argentina," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 38, pp. 18789–18801, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.036.
- [84] I. A. Hassan, H. S. Ramadan, M. A. Saleh, and D. Hissel, "Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives," Oct. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.rser.2021.111311.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [85] J. A. Puszkiel *et al.*, “On the hydrogen storage properties and life cycle evaluation of a room temperature hydride for scale-up applications: The case of an AB₂-alloy,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 118, no. March, pp. 482–499, 2025, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2025.03.161.
- [86] M. Costamagna *et al.*, “Environmental and economic assessment of hydrogen compression with the metal hydride technology,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 17, pp. 10122–10136, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.01.098.
- [87] H. W. Shin, J. H. Hwang, E. A. Kim, and T. W. Hong, “Evaluation of Hydrogenation Kinetics and Life Cycle Assessment on Mg₂NiH_x–CaO Composites,” *Materials*, vol. 14, no. 11, p. 2848, Jun. 2021, doi: 10.3390/MA14112848.
- [88] Y. Ding, C. Wen, P. Hodgson, and Y. Li, “Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review,” *J Mater Chem B*, vol. 2, no. 14, pp. 1912–1933, 2014, doi: 10.1039/C3TB21746A.
- [89] R. V. Denys and V. A. Yartys, “Effect of magnesium on the crystal structure and thermodynamics of the La₃-xMg_xNi₉ hydrides,” in *Journal of Alloys and Compounds*, Sep. 2011. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.11.205.
- [90] T. J. Richardson *et al.*, “X-ray absorption spectroscopy of transition metal-magnesium hydride thin films,” in *Journal of Alloys and Compounds*, Aug. 2003, pp. 204–207. doi: 10.1016/S0925-8388(02)01237-9.
- [91] M. J. Nasution *et al.*, “The Impact of Increasing Nickel Production on Forest and Environment in Indonesia: A Review,” Sep. 01, 2024, *University of Lampung Faculty of Agriculture*. doi: 10.23960/jsl.v12i3.847.
- [92] E. Willbold *et al.*, “Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium,” *Acta Biomater*, vol. 11, no. 1, pp. 554–562, 2015, doi: 10.1016/j.actbio.2014.09.041.
- [93] S. D. Beattie, U. Setthanan, and G. S. McGrady, “Thermal desorption of hydrogen from magnesium hydride (MgH₂): An in situ microscopy study by environmental SEM and TEM,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 6014–6021, May 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.026.
- [94] M. A. Matin, L. Lu, and M. Gupta, “Investigation of the reactions between boron and titanium compounds with magnesium.” [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/scriptamat
- [95] V. Balaram, “Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact,” *Geoscience Frontiers*, vol. 10, no. 4, pp. 1285–1303, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.gsf.2018.12.005.
- [96] N. T. Nassar, X. Du, and T. E. Graedel, “Criticality of the Rare Earth Elements,” *J Ind Ecol*, vol. 19, no. 6, pp. 1044–1054, Dec. 2015, doi: 10.1111/jiec.12237.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [97] Y. Guan *et al.*, “Fine scale study of major and trace elements in the Fe-Mn nodules from the South China Sea and their metallogenic constraints,” *Mar Geol*, vol. 416, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.margeo.2019.105978.
- [98] R. Hussain and K. Luo, “Geochemical Evaluation of Enrichment of Rare-Earth and Critical Elements in Coal Wastes from Jurassic and Permo-Carboniferous Coals in Ordos Basin, China,” *Natural Resources Research*, vol. 29, no. 3, pp. 1731–1754, Jun. 2020, doi: 10.1007/s11053-019-09555-9.
- [99] “_Analytical+Techniques+for+Elemental+Analysis+_LIBS,+LA-TOF-M”.
- [100] T. B. Abbott, “Magnesium: Industrial and Research Developments Over the Last 15 Years,” *Corrosion*, vol. 71, no. 2, pp. 120–127, Nov. 2014, doi: 10.5006/1474.
- [101] S. Rahimpour Golroudbary, I. Makarava, and A. Kraslawski, “Environmental Assessment of Global Magnesium Production,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 44, no. 6, pp. 389–406, 2023, doi: 10.1080/08827508.2022.2084734.
- [102] A. Biesiekierski, Y. Li, and C. Wen, “The Application of the Rare Earths to Magnesium and Titanium Metallurgy in Australia,” May 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adma.201901715.
- [103] T. Z. Humsa and R. K. Srivastava, “Impact of Rare Earth Mining and Processing on Soil and Water Environment at Chavara, Kollam, Kerala: A Case Study,” *Procedia Earth and Planetary Science*, vol. 11, pp. 566–581, 2015, doi: 10.1016/j.proeps.2015.06.059.
- [104] W. Liu, D. B. Agusdinata, and S. W. Myint, “Spatiotemporal patterns of lithium mining and environmental degradation in the Atacama Salt Flat, Chile,” *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, vol. 80, pp. 145–156, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jag.2019.04.016.
- [105] J. J. A. Blair *et al.*, “Lithium and water: Hydrosocial impacts across the life cycle of energy storage,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, Nov. 2024, doi: 10.1002/wat2.1748.
- [106] S. Hajhashemi, S. Rajabpoor, and M. Brestic, “Introduction to the native plant species with phytoremediation potential growing in a high Fe and Zn contaminated site in the copper mine of Dehmadan, Iran,” Nov. 09, 2021. doi: 10.21203/rs.3.rs-1058712/v1.
- [107] D. H. R. Lemos, C. A. C. M. Camargo, M. A. F. Camargo, and M. D. Landgraf, “Evaluation on the Concentration of Heavy Metals in Surface Waters in the Municipality of Pratápolis-MG,” *OALib*, vol. 06, no. 05, pp. 1–13, 2019, doi: 10.4236/oalib.1105427.
- [108] D. M. Maina, D. M. Ndirangu, M. M. Mangala, J. Boman, K. Shepherd, and M. J. Gatari, “Environmental implications of high metal content in soils of a titanium mining zone in Kenya,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, no. 21, pp. 21431–21440, Nov. 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7249-1.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [109] E. Lewicka, K. Guzik, and K. Galos, "On the possibilities of critical raw materials production from the eu's primary sources," *Resources*, vol. 10, no. 5, May 2021, doi: 10.3390/RESOURCES10050050.
- [110] G. Bertrand, D. Cassard, N. Arvanitidis, and G. Stanley, "Map of Critical Raw Material Deposits in Europe," in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 44–50. doi: 10.1016/j.egypro.2016.10.016.
- [111] V. Belov, "European Raw Materials Alliance," *Scientific and Analytical Herald of IE RAS*, no. 18, pp. 22–31, Dec. 2020, doi: 10.15211/vestnikieran620202231.
- [112] U. Von Der Leyen, "on an European Critical Raw Materials Act," p., 2022, [Online]. Available: <https://consensus.app/papers/on-an-european-critical-raw-materials-act-leyen/a7a5e0417a9e58a6b2918bdaa07962c0/>
- [113] G. Battaglia *et al.*, "Evaluation of the Purity of Magnesium Hydroxide Recovered from Saltwork Bitterns," *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.3390/w15010029.
- [114] K. Nansai, K. Nakajima, S. Kagawa, Y. Kondo, Y. Shigetomi, and S. Suh, "Global mining risk footprint of critical metals necessary for low-carbon technologies: The case of neodymium, cobalt, and platinum in Japan," *Environ Sci Technol*, vol. 49, no. 4, pp. 2022–2031, Feb. 2015, doi: 10.1021/es504255r.
- [115] A. Gonchar, V. Troshchylo, A. Brodskyy, V. Yarovynskyi, and O. Chukhmanov, "DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY TO PRODUCE TITANIUM POWDER WITH A LOW CARBON FOOTPRINT," *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 2, no. 12–122, pp. 42–54, 2023, doi: 10.15587/1729-4061.2023.276746.
- [116] C. M. Costa, J. C. Barbosa, R. Gonçalves, H. Castro, F. J. D. Campo, and S. Lanceros-Méndez, "Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities," *Energy Storage Mater*, vol. 37, pp. 433–465, May 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.02.032.
- [117] V. Flexer, C. F. Baspineiro, and C. I. Galli, "Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing," Oct. 15, 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.223.
- [118] P. Ferro and F. Bonollo, "Design for recycling in a critical raw materials perspective," *Recycling*, vol. 4, no. 4, Dec. 2019, doi: 10.3390/recycling4040044.
- [119] Noreen Atkinson, "Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking," May 18, 2016, *Milwaukee*.
- [120] THE EUROPEAN PARLIAMENT, "Regulations on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing," Dec. 2008.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [121] H. Tanaka, K. Tokoyoda, M. Matsumoto, Y. Suzuki, T. Kiyobayashi, and N. Kuriyama, "Hazard assessment of complex hydrides as hydrogen storage materials," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 7, pp. 3210–3218, Apr. 2009, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2009.01.064.
- [122] A. Rosino Messa *et al.*, "Risk Management in a Containerized Metal Hydride Storage System," *Hydrogen Safety*, vol. 1, no. 1, pp. 33–45, Sep. 2024, doi: 10.58895/hysafe.10.
- [123] T. P. Syawitri, "A REVIEW: THE EFFECT OF OPERATING CONDITIONS AND THERMAL MANAGEMENT ON THE PERFORMANCES OF METAL HYDRIDE HYDROGEN STORAGE TANK," *Media Mesin: Majalah Teknik Mesin*, vol. 17, no. 2, Dec. 2016, doi: 10.23917/MESIN.V17I2.2882.
- [124] X. Xue-zhang, "Numerical simulation on the leakage and diffusion of hydrogen in indoor environment," *Journal of Safety Science and Technology*, 2011.
- [125] "Cal/OSHA Draft Substance Summary for the June 20, 2017 HEAC Meeting," *Environmental Science, Medicine*, 2017, [Online]. Available: <https://doi.org/>
- [126] "Hydrogen Sulfide," Dec. 2017.
- [127] European Commission, "Equipment for potentially explosive atmospheres (ATEX)." [Online]. Available: https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/mechanical-engineering/equipment-potentially-explosive-atmospheres-atex_en?utm_source=chatgpt.com
- [128] T. Jespen, "ATEX—Equipment Selection," pp. 43–55, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-31367-2_5.
- [129] DNV, "Hydrogen quantitative risk assessment." [Online]. Available: https://www.dnv.com/article/hydrogen-quantitative-risk-assessment-qra/?utm_source=chatgpt.com
- [130] THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, "Directives on the control of major accident hazards involving dangerous substances, amending and subsequently repealing," Jul. 2012.
- [131] v. v. i. Výzkumný ústav bezpečnosti práce, "Metodika systému řízení BOZP a prevence pracovních rizik ve státní organizaci s více než 500 zaměstnanci," Nov. 2019.
- [132] Zákony pro lidi, "Nařízení vlády o vyhrazených technických tlakových zařízeních a požadavcích na zajištění jejich bezpečnosti." [Online]. Available: https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2022-192?utm_source=chatgpt.com
- [133] M. Afzal, R. Mane, and P. Sharma, "Heat transfer techniques in metal hydride hydrogen storage: A review," Dec. 28, 2017, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.166.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [134] K. Manickam *et al.*, “Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 15, pp. 7738–7745, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.011.
- [135] D. A. Sheppard *et al.*, “Metal hydrides for concentrating solar thermal power energy storage,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 122, no. 4, Apr. 2016, doi: 10.1007/s00339-016-9825-0.
- [136] S. Mellouli, H. Dhaou, F. Askri, A. Jemni, and S. Ben Nasrallah, “Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 23, pp. 9393–9401, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.043.
- [137] M. Baricco *et al.*, “Hydrogen storage and handling with hydrides,” in *Pure and Applied Chemistry*, Walter de Gruyter GmbH, Apr. 2024, pp. 511–524. doi: 10.1515/pac-2023-1134.
- [138] “ISO 16111:2018 - Transportable gas storage devices — Hydrogen absorbed in reversible metal hydride.” Accessed: Feb. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/67952.html>
- [139] “ISO 26142:2010 - Hydrogen detection apparatus — Stationary applications.” Accessed: Feb. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/52319.html>
- [140] “ISO/TR 15916:2015 - Basic considerations for the safety of hydrogen systems.” Accessed: Feb. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/56546.html>
- [141] “ČSN EN 13445-2+A1 (695245).” Accessed: Feb. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-13445-2-a1-695245-250783.html>
- [142] F. Duda, L. Tóth, N. Jasminská, and M. Lazár, “Design of Metal Hydride Pressure Vessel,” *MATEC Web of Conferences*, vol. 369, p. 01012, 2022, doi: 10.1051/mateconf/202236901012.
- [143] D. Mori *et al.*, “High-pressure Metal Hydride Tank for Fuel Cell Vehicles,” *MRS Online Proceedings Library*, vol. 884, no. 1, p. 64, 2006, doi: 10.1557/PROC-884-GG6.4.
- [144] M. Kayfeci and F. Kurt, “Experimental investigation of the effects of vessel design and hydrogen charge pressure on metal hydride based hydrogen storage parameters,” p., 2014, [Online]. Available: <https://consensus.app/papers/experimental-investigation-of-the-effects-of-vessel-kayfeci-kurt/fe86fef9ef0a5026ab13e63046b5c574/>
- [145] C.-A. Chung, C.-S. Lin, and C.-J. Ho, “Computational Study of Hydrogen Storage Performance in Metal Hydride Reactors,” in *ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis, Volume 1*, ASMEDC, Jan. 2010, pp. 19–23. doi: 10.1115/ESDA2010-24059.
- [146] M. Lázár *et al.*, “A Newly Proposed Method for Hydrogen Storage in a Metal Hydride Storage Tank Intended for Maritime and Inland Shipping,” *J Mar Sci Eng*, vol. 11, no. 9, Sep. 2023, doi: 10.3390/jmse11091643.

Metalhydridy jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [147] M. V. Lototskyy *et al.*, “Metal hydride systems for hydrogen storage and supply for stationary and automotive low temperature PEM fuel cell power modules,” in *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, Sep. 2015, pp. 11491–11497. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.095.
- [148] INTERNATIONAL STANDARD, “Transportable gas storage devices — Hydrogen absorbed in reversible metal hydride — ISO 16111.” [Online]. Available: <https://www.scribd.com/document/662292952/ISO-16111-2018>
- [149] International Organization for Standardization, “Dangerous Goods List and Limited Quantities Exceptions,” 2007.
- [150] T. Ikeda, “Activities of ISO/TC197 Hydrogen Technologies and ISO/TC 197/SC 1 Hydrogen at Scale and Horizontal Energy Systems IECEx International Hydrogen Conference 2024,” 2024.
- [151] Economic Commission for Europe, “Transportable gas cylinders – Fully wrapped carbon composite cylinders and tubes for hydrogen,” Sep. 2024.
- [152] Český plynárenský svaz, “Platná TPG.” [Online]. Available: <https://www.cgoa.cz/to.normativni-dokumenty/platna-tpg>
- [153] Minister of Justice, “Transportation of Dangerous Goods Regulations.” [Online]. Available: https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/sor-2001-286/page-31.html?utm_source=chatgpt.com
- [154] “DIRECTIVE 2014/68/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 15 May 2014 on the harmonisation of the laws of the Member States relating to the making available on the market of pressure equipment (recast) (Text with EEA relevance).”
- [155] EVROPSKÝ PARLAMENT A RADA EVROPSKÉ UNIE, “Směrnice Evropského parlamentu a rady o harmonizaci právních předpisů členských států týkajících se zařízení a ochranných systémů určených k použití v prostředí s nebezpečím výbuchu,” Mar. 2014.
- [156] V. A. Yartys *et al.*, “HYDRIDE4MOBILITY: An EU HORIZON 2020 project on hydrogen powered fuel cell utility vehicles using metal hydrides in hydrogen storage and refuelling systems,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 72, pp. 35896–35909, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.190.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3 Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Libor Špička, Bronislav Vahalík, Adéla Svejková, Roman Smutný, Vojtěch Přikryl

Centrum dopravního výzkumu, v. v. i., Líšeňská 33a, 636 00 Brno

3.1 Obecné informace

3.1.1 Úvod do problematiky

Metan je nejjednodušší stabilní uhlovodík (alkan) se sumárním vzorcem CH_4 . Jedná se o netoxický plyn bez barvy a zápachu. S relativní hustotou 0,55 při 0 °C a atmosférickém tlaku je přibližně o polovinu lehčí než vzduch. Bodu varu dosahuje za atmosférického tlaku při -162 °C. Jako palivo či nosič energie se využívá v plynné (stlačený) nebo v kapalně formě. Zkapalnění, které je energeticky poměrně náročné, je možné provést buď zchlazením pod teplotu varu (-162 °C), nebo současným zvýšením tlaku a ochlazením pod kritickou teplotu (-82,7 °C).

Energetický obsah metanu 50,01 MJ/kg [1] představuje ve srovnání s vodíkem méně než poloviční hodnotu. Na druhou stranu, energetická hustota metanu (objemová) při atmosférickém tlaku je přibližně trojnásobná. Při tlacích používaných u silničních vozidel je ve srovnání s vodíkem stlačeným na 70 MPa a 35 MPa objemová energetická hustota stlačeného metanu (25 MPa) přibližně 1,7krát, resp. 2,7krát větší, zároveň je také přibližně o 7 % větší ve srovnání se zkapalněným vodíkem [2]. Metan má vysoké oktanové číslo (RON), které přesahuje hodnotu 127 [3], podle výpočtu uvedeného v normách ISO/TR 22302 a ČSN 656514 dosahuje hodnoty až 137,8 [4; 5]. Oktanové číslo charakterizuje odolnost proti samozápalům při stlačování palivové směsi v zážehovém spalovacím motoru. Vodík má při standardní výzkumné metodě stanovení (RON) oktanové číslo pouze 62–64 [6].

Metan je obecně velmi stabilní sloučenina. Meze výbušnosti směsi se vzduchem jsou 5–15 % u metanu, resp. 4–75 % u vodíku [7]. K samovznícení dochází při teplotě 595 °C, což je o 35 °C více než v případě vodíku [8].

Z pohledu dopadů na životní prostředí se jedná o velmi účinný skleníkový plyn (metan nefosilního původu je 27krát účinnější než molekula oxidu uhličitého). Při jeho dokonalém spalování vzniká oxid uhličitý a voda. Metan nemá žádné toxikologické účinky. Při styku s kůží není bezprostředně nebezpečný. V nízkých koncentracích má narkotické účinky a ve vysokých koncentracích může způsobit udušení. Souhrn hlavních výhod a nevýhod skladování energie ve formě metanu ve srovnání s vodíkem je uveden v Tabulka 3.1.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 3.1: SOUHRN VÝHOD A NEVÝHOD SKLADOVÁNÍ VE FORMĚ METANU.

Výhody (ve srovnání s vodíkem)	Nevýhody (ve srovnání s vodíkem)
Možnost využití existující infrastruktury a běžně komerčně dostupných zařízení pro zemní plyn. Menší nároky na konstrukční materiály. Vhodný pro dlouhodobější uskladnění (stabilita, menší ztráty). Cca trojnásobně vyšší hustota energie (MJ/l) při atmosférickém tlaku. Cca 1,6–2,7krát vyšší hustota energie (MJ/l) ve stlačeném stavu (metan 20 MPa, vodík 70 a 35 MPa). Vyšší spodní mez hořlavosti a menší rozpětí mezí hořlavosti směsí se vzduchem.	Skleníkový plyn. Nižší (méně než poloviční) specifická energie (MJ/kg).

3.1.2 Vhodnost pro časový horizont skladování

Chemické a fyzikální vlastnosti předurčují metan především k dlouhodobějšímu skladování. Metan má velice stabilní molekulu. Při běžných podmínkách tedy nedochází k jeho degradaci či přeměně, k tomu jsou potřeba vysoké reakční teploty. Díky větší molekule (kinetický průměr 0,399 nm oproti 0,289 nm u vodíku [9; 10]) je také menší pravděpodobnost úniku. U ocelových nádob při uskladnění metanu nedochází k jejich narušování materiálové struktury, na rozdíl od vodíkového křehnutí.

Metan má větší objemovou energetickou hustotu než vodík, proto pro uskladnění stejného množství energie stačí nižší tlaky. Jeho uskladnění je tedy ve srovnání s vodíkem méně energeticky, ale i ekonomicky náročné.

Pro metan, resp. zemní plyn existuje rozvinutá infrastruktura, zahrnující také síť podzemních zásobníků, která primárně slouží k sezónnímu a dlouhodobému skladování. Vhodnost jednotlivých technologií skladování metanu pro různé časové horizonty (krátkodobý, sezónní a dlouhodobý) shrnuje Tabulka 3.2.

Existují rovněž technologie vhodné pro krátkodobé skladování metanu, avšak dvojí transformace nedává v krátkém časovém horizontu z ekonomického a energetického hlediska příliš velký smysl. V tomto případě se jeví jako smysluplnější přímé využití metanu bez jeho zpětné transformace na vodík.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 3.2: VHODNOST TECHNOLOGIE PRO ČASOVÝ HORIZONT SKLADOVÁNÍ.

	Krátkodobý (dny/týdny)	Sezónní	Dlouhodobý
Nízkotlaké plynojemy			
Nízkotlaké membránové plynojemy			
Tlakové plynojemy			
Svazky vysokotlakých tlakových nádob			
Podzemní zásobníky plynu			

Legenda: ■ Vhodné ■ Méně vhodné ■ Nevhodné

3.1.3 Vhodnost úrovně řešení

Pro úroveň ostrovního řešení je vhodná výroba metanu termochemickým procesem v katalytickém reaktoru dimenzovaná pro kontejnerové řešení, která umožňuje zpracování menšího objemu vstupních surovin a rychlý náběh produkce v případě nekontinuální výroby. Rovněž vhodná je výroba metanu elektrolytickým procesem ve vysokoteplotních elektrolyzérech SOEC. Pro uskladnění metanu v menších množstvích jsou nízkotlaké membránové plynojemy a svazky vysokotlakých tlakových nádob. Zpětná konverze vodíku je v měřítku ostrovních řešení nejlépe realizovatelná parním reformováním metanu na úrovni kontejnerového řešení nebo palivovými články SOFC.

Výše uvedené metody výroby metanu i zpětné konverze na vodík (pro úroveň ostrovních řešení) mohou být díky škálovatelnosti vhodnými i pro větší měřítko výroby na úrovni krajů. S rostoucí výrobní kapacitou mohou potřebovat delší čas pro náběh výroby, i když stále převážně v řádu jednotek hodin. Při nižších objemech výroby mohou být ještě dostačující škálovatelná skladovací zařízení vhodná pro ostrovní řešení, ale u větších objemů jsou již vhodnější větší nízkotlaké nebo tlakové plynojemy.

Pro centralizovanou výrobu metanu (národní úroveň) se předpokládá kontinuální proces s velkými objemy produkce (konvenční katalytické reaktory). Metan lze vtlačet do distribuční sítě zemního plynu a uskladnit v podzemních zásobnících, nebo skladovat ve velkých nízkotlakých nebo tlakových plynojemech v místě výroby, případně na jiném místě následného využití. Podle zvoleného způsobu uskladnění pak zpětná konverze na vodík může být realizována také centrálně (konvenční technologie SMR a ATR, inovativní eSMR) nebo v místě využití pomocí technologií pro zpracování menších objemů metanu. Přehled vhodnosti jednotlivých technologických řešení v závislosti na úrovni měřítka (ostrovní řešení, úroveň krajů, národní a EU měřítko) shrnuje Tabulka 3.3.

Pro nadnárodní (evropské) měřítko se uplatní technologie obdobně jako v případě národního měřítka.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 3.3: VHODNOST TECHNOLOGIE PRO ÚROVEŇ ŘEŠENÍ.

	Ostrovní řešení	Úroveň krajů	Národní úroveň	EU měřítko
Výroba metanu				
Metanizace v katalytickém reaktoru				
Metanizace v katalytickém reaktoru, kontejnerové řešení				
Metanizace v SOEC				
Uskladnění				
Nízkotlaké plynojemy				
Nízkotlaké membránové plynojemy				
Tlakové plynojemy				
Svazky vysokotlakých tlakových nádob				
Podzemní zásobníky plynu				
Zpětná konverze na vodík				
SMR, ATR				
eSMR				
SMR, kontejnerové řešení				
SOFC				

Legenda: ■ Vhodné ■ Méně vhodné ■ Nevhodné

3.1.4 Úroveň technologické připravenosti

Výroba metanu v katalytických reaktorech (Sabatierův proces) dosahuje vysokých úrovní technologické připravenosti TRL 7–9 [11; 12; 13]. Přímá metanizace v SOEC má TRL 3–5 [14; 15].

Plynojemy, tlakové nádoby a svazky tlakových nádob (uvedené v kapitole 3.2) dosahují nejvyšší úrovně TRL 9. Jsou vyráběny v konkurenčním prostředí a jsou s nimi dostatečné provozní zkušenosti. Stejně technologické úrovně dosahují i technologie podzemních zásobníků plynu.

Technologie pro zpětné získání vodíku z metanu parním reformováním dosahují nejvyšších úrovní TRL 9 [16; 17; 18; 19]. Jsou rovněž vyráběny v konkurenčním prostředí a jsou s nimi dostatečné provozní zkušenosti. Pokud je technologie doplněna o procesy zachytávání uhlíku CCS, lze předpokládat pokles technologické vyspělosti na úroveň TRL 8 [18; 19]. Elektrifikované parní reformování metanu (eSMR) se pohybuje na úrovni 4–6, po instalaci pilotního projektu se předpokládá navýšení na TRL 7–8 [20; 21].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

V případě procesu autotermního reformování se vyspělost technologie pohybuje na úrovni TRL 7–9 (nižší s CCS) [17; 19].

U přímého využití v palivových článcích s pevným oxidem (SOFC) se udává vysoká úroveň technologické vyspělosti TRL 7–9 u stacionárních aplikací [22; 23] a TRL 6–8 u mobilních aplikací [24; 25].

Technologie pro čištění vodíku dosahují vysokých úrovní TRL 6–9 [26]. V kapitole 3.3 jsou popsány nejběžnější technologie, u nichž jsou bohaté zkušenosti z čištění zemního plynu a bioplynu, které dosahují až nejvyšší úrovně TRL 9 [27]. V případě membránových technologií dosud probíhá vývoj v oblasti vhodných materiálů, proto některé technologie mohou dosahovat nižších úrovní TRL než 9.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.2 Popis způsobu skladování

Vyráběný syntetický metan může být uskladněn při nižších tlacích (blízkých atmosférickému tlaku až po desetiny MPa), nebo i při vyšších tlacích (řádově v desítkách MPa). Uskladnění při nízkém tlaku je vhodné při velkých objemech plynu, je energeticky méně náročné (nižší výkon kompresoru), ale prostorově náročnější.

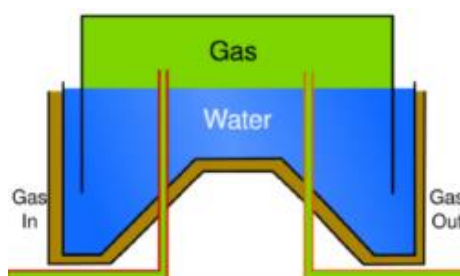
Zařízení pro uskladnění metanu lze rozdělit následovně:

- Nízkotlaké plynojemy
 - Mokré plynojemy
 - Suché plynojemy pístové
 - Membránové plynojemy
- Tlakové plynojemy
- Svazky vysokotlakých tlakových nádob
- Podzemní zásobníky plynu

Mokrý nízkotlaký plynojem

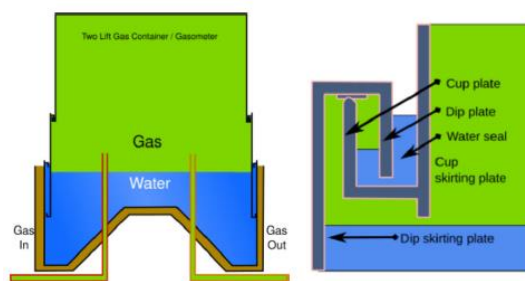
Plynojem (Obrázek 3.1a) je tvořen vodní nádrží válcovitého tvaru, uloženou na betonovém základě (pozemní ocelové konstrukce), a pohyblivým zvonem. Pro snížení objemu vody může být dno nádrže kuželovité nebo vypouklé, případně může být nádrž tvořena prstencovým kanálem v nepropustném pevném podloží [28]. Zvon se pohybuje pomocí vodicích kladek. Kromě svislých vodicích sloupků byly další možnou konstrukcí vodicí spirály. Mezi zvonem a nádrží je voda, která brání úniku plynu do okolí. Plyn je přiváděn vstupním potrubím do prostoru zvonu. Při odběru plynu zvon klesá vlastní vahou a vytlačuje plyn výstupním potrubím. Pro možnost maximalizace objemu uskladněného plynu při limitovaných rozměrech a objemu vodní nádrže existují také vícezdvižové teleskopické plynojemy (Obrázek 3.1b), kde těsnění je provedeno pomocí tzv. šálek, naplněných kapalinou.

a)



Gas	Plyn
Water	Voda
Gas In	Vstup plynu
Gas Out	Výstup plynu
Water seal	Vodní uzávěr

b)



Cup plate	Šálek
Dip plate	Ponorná deska
Cup skirting plate	Rozdělovací deska šálku
Dip skirting plate	Rozdělovací ponorná deska

OBRAZÉK 3.1: MOKRÝ NÍZKOTLAKÝ PLYNOJEM [29].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Podmínky uskladnění:

- Objem uskladněného plynu až v desítkách tisíc m³.
- V plynojemu je udržován provozní přetlak v jednotkách kPa.
- Pro zamezení zamrznutí kapaliny v zimním období musí být voda v nádrži ohřívána na minimálně 5 °C.

Prostorové nároky: průměr nádrže obvykle v desítkách metrů, výška plynojemu v závislosti na výšce nádrže a zvonu, případně na počtu stupňů u teleskopického zvonu (jednotky až desítky metrů).

Rozšíření kapacit/škálovatelnost: je možné pouze v případě rozsáhlé rekonstrukce, a to náhradou jednoduchého zvonu za teleskopický.

Souhrn hlavních výhod a nevýhod mokrých nízkotlakých plynojemů je uveden v Tabulka 3.4.

TABULKA 3.4: MOKRÉ NÍZKOTLAKÉ PLYNOJEMY – SOUHRN VÝHOD A NEVÝHOD.

Výhody	Nevýhody
Velký objem plynojemu	Nutnost vytápění Koroze Náročná údržba

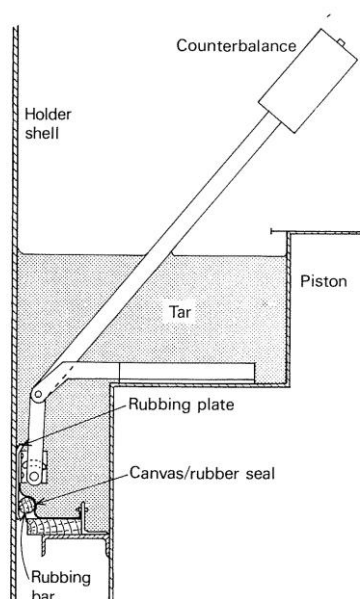
Suchý nízkotlaký plynojem pístový

Plynojem tvoří uzavřenou konstrukci, uvnitř které se pohybuje utěsněný píst, udržující požadovaný tlak plynu. Podle způsobu utěsnění pístu se rozlišují jednotlivé typy:

- s dehtovým/olejovým těsněním (typ MAN),
- s vazelinovým těsněním (typ Klönne),
- s flexibilním závěsem/membránou (typ Wiggins).

Typ MAN – těsnění je založeno na systému obsahujícím kapalinu v pístovém žlabu (původně dehet, později minerální olej s nízkým bodem tuhnutí), tvořeném vně pístu těsnicí pogumovanou tkaninou nebo pryží, zakončeným třecími deskami přitlačovanými na polygonální plášť plynojemu. Těsnicí kapalina při pohybu pístu pomalu protéká v tenké vrstvě po plášti, a tím vytváří ochranu proti korozi a zároveň brání případnému přimrzání kondenzované vodní páry [30; 31]. Princip pístového plynojemu s dehtovým/olejovým těsněním (typ MAN) je schematicky znázorněn na Obrázek 3.2.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

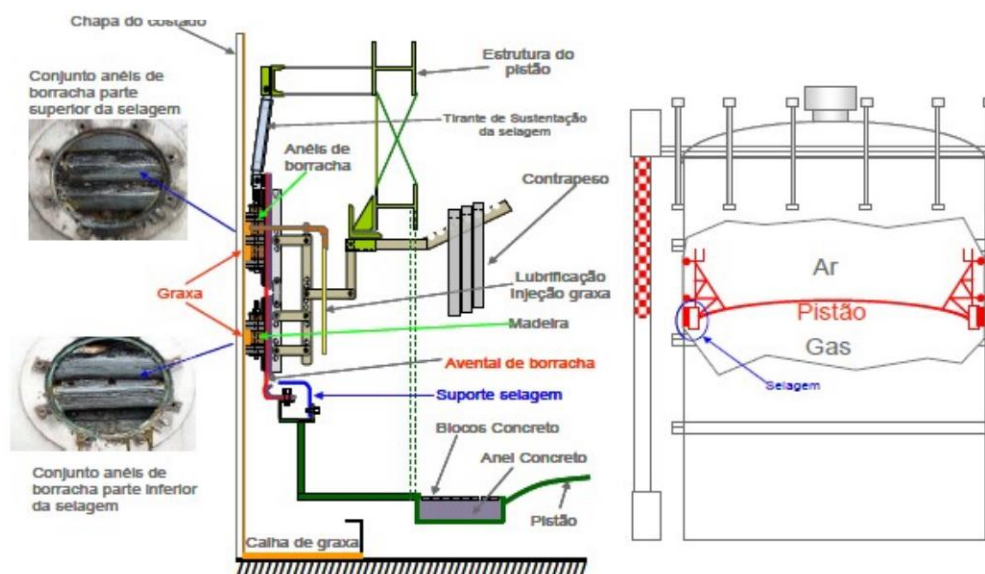


Counterbalance	Protiváha	Rubbing plate	Třecí deska
Holder shell	Držák pláště	Canvas/rubber seal	Gumové plátno/těsnění
Tar	Dehet	Rubbing bar	Třecí tyč
Piston	Píst		

OBRÁZEK 3.2: SUCHÝ NÍZKOTLAKÝ PLYNOJEM PÍSTOVÝ, TYP MAN [31].

Typ Klönne – těsnění se skládá z několika vrstev pogumované textilie nebo pryžových kroužků střídaných s dřevěnými ucpávkovými kusy, které tvoří na vnějším obvodu pístu bloky naplněné grafitovým tukem [31; 32; 33]. Píst je veden radiálně umístěnými sadami kladek s mírně zakřivenými čely válečků, aby lépe kopírovaly válcovitý tvar pláště [31] (Obrázek 3.3).

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku



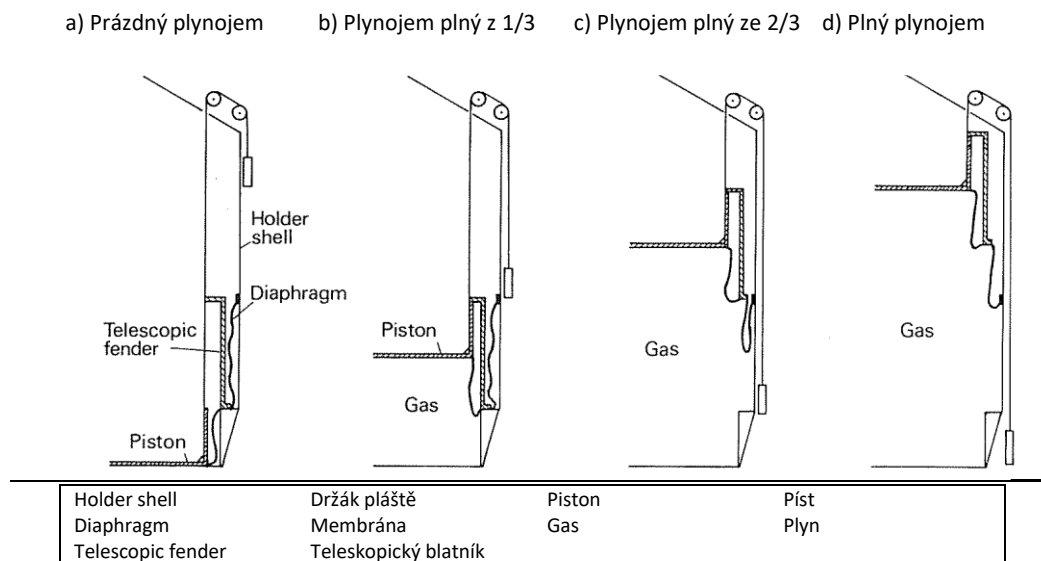
Chapa do costado	Boční plech	Tirante de sustentação da selagem	Podpěrná tyč těsnění
Graxa	Mazivo	Selagem	Těsnění
Calha de graxa	Mazací žlab	Lubrificação	Mazání
Aneis de borracha	Gumové kroužky	Injeção graxa	Vstřikování maziva
Estrutura do pistão	Struktura pístu	Contrapeso	Protizávaží
Suporte selagem	Podpora utěsnění	Madeira	Dřevo
Pistão	Píst	Avental de borracha	Gumová zástěra
Gas	Plyn	Blocos concreto	Betonové bloky
Ar	Vzduch	Anel concreto	Betonový prstenec
Conjunto aneis de borracha parte superior de selagem	Sada gumových těsnících kroužků pro vrchní část těsnění.	Conjunto aneis de borracha parte inferior de selagem	Sada gumových těsnících kroužků pro spodní část těsnění.

OBRÁZEK 3.3: SUCHÝ NÍZKOTLAKÝ PLYNOJEM PÍSTOVÝ, TYP KLÖNE [33].

Typ Wiggins – plynojem je válcovitého tvaru s poměrem výšky k průměru 0,8–1,2:1. Plyn je skladován pod nylonem vyztuženou neoprenovou membránou, utěsněnou k plášti plynojemu a pístu [31]. Při delším zdvihu je píst rozdělen na dvě části (vlastní píst a tzv. „blatník“, viz Obrázek 3.4), aby se snížil aktivní povrch membrány. Zvedající se píst se opře o blatník a následně se píst a blatník zvedají společně, což simuluje činnost vícezdvihového plynojemu.

Výhodou plynojemu typu Wiggins je, že s výjimkou kladek neobsahuje další pohyblivé části, čímž dochází pouze k minimálnímu opotřebení. Kromě povrchu dosedací plochy pístu a teleskopického blatníku nedochází k dalšímu kontaktu kovu s kovem. Díky velké mezeře mezi pístem a blatníkem a mezi blatníkem a pláštěm není potřeba zabraňovat zamrzávání kondenzátu. To vše by mělo minimalizovat údržbu, a tím snižovat provozní náklady.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

**OBRAZEK 3.4: SUCHÝ NÍZKOTLAKÝ PLYNOJEM PÍSTOVÝ, TYP WIGGINS [31].**Podmínky uskladnění:

- Objem uskladněného plynu až v desítkách tisíc m³.
- V plynojemů je udržován provozní přetlak v jednotkách kPa (obvykle 1,5–15 kPa [34]).

Prostorové nároky: průměr plynojemů obvykle v desítkách metrů, výška plynojemů v závislosti na navrhovaném objemu plynu a průměru pláště, případně v daném poměru výšky k průměru.

Rozšíření kapacit/škálovatelnost: není možné.

Přehled výhod a nevýhod jednotlivých typů suchých nízkotlakých plynojemů shrnuje Tabulka 3.5.

TABULKA 3.5: SUCHÉ NÍZKOTLAKÉ PLYNOJEMY – SOUHRN VÝHOD A NEVÝHOD.

Výhody	Nevýhody
Velký objem plynojemů Nenáročná údržba (typ Wiggins) Konzervace vnitřního povrchu pláště (typ MAN, Klönne) Není potřeba ohřevu při nízkých teplotách	Výška plynojemů Zajištění recirkulace maziva

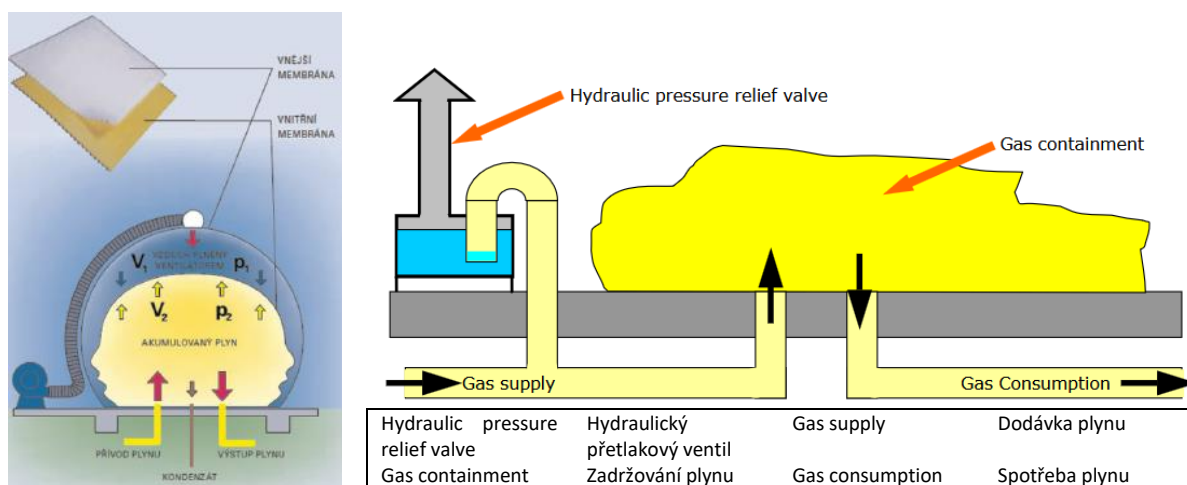
Membránový plynojem

Membránový plynojem má tvar kulového vrchlíku. Je tvořen dvěma membránami. Do prostoru vymezeného vnitřní membránou je uskladňován plyn (v tomto případě metan). Vnější membrána udržuje svůj tvar pomocí přetlaku vytvářeného kompresorem, který do prostoru mezi vnitřní a vnější membránou vhání vzduch o požadovaném tlaku.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Tlak vzduchu mezi membránami je regulován tak, aby odpovídal tlaku uskladněného plynu. Vnější plášť i vnitřní membrána jsou vyrobeny z polyesterové tkaniny oboustranně potažené vrstvou PVC. Pro zajištění odolnosti vůči slunečnímu záření je plášť opatřen UV filtrem. Plynojem se instaluje na betonovou desku. Ve ztížených podmínkách může být vnější membrána nahrazena kovovým pláštěm (zvonem), aby se eliminovala možnost jejího mechanického nebo jiného poškození. Princip uskladnění plynu v membránovém plynojemě je schematicky znázorněn na Obrázek 3.5. Výhody a nevýhody membránových plynojemů shrnuje Tabulka 3.6.

Membránových plynojemů se také využívá při rekonstrukcích mokrých plynojemů, kde mohou tvořit náhradu zvonu, nebo být instalovány na základovou desku bazénu a případně být částečně chráněny jeho pláštěm. Výhodou je možnost využití strojního vybavení a rozvodů původní technologie.



OBRAZEK 3.5: MEMBRÁNOVÝ PLYNOJEM [35; 36].

Podmínky uskladnění:

- Objem uskladněného plynu ve stovkách až jednotkách tisíc m³.
- V plynojemě je udržován provozní přetlak, který odpovídá tlaku vytvářenému ventilátorem v desetinách až jednotkách kPa (obvykle 0,5–5 kPa). Tlakový rozdíl mezi vnější a vnitřní komorou je minimální – pouze v důsledku hmotnosti vnitřní membrány (tlak v plynotěsné komoře je přibližně o 100 až 150 Pa vyšší než v prostoru mezi membránami) [36].

Prostorové nároky: průměr a výška plynojemů obvykle v jednotkách až desítkách metrů. Výška bývá obvykle 1/4, 1/3, 1/2, nebo 3/4 průměru. Objem plynu závisí na provedení plynojemů a průměru pláště, resp. daném poměru výšky k průměru.

Rozšíření kapacit/škálovatelnost: díky relativně jednoduché montáži buď výměnou plynojemů za kapacitnější, nebo instalací dalšího plynojemů.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 3.6: MEMBRÁNOVÉ PLYNOJEMY – SOUHRN VÝHOD A NEVÝHOD.

Výhody	Nevýhody
Malé investiční náklady Nenáročná údržba Nízké provozní náklady Není potřeba ohřevu při nízkých teplotách Snadné navýšení kapacity Výhodné řešení při rekonstrukci mokrých plynojemů	Menší objem plynojemu

Tlakový plynojem

Tlakové plynojemy reagovaly na snahu o zmenšení zastavěné plochy při velkých objemech uskladněného plynu, eliminaci ohřevu (viz mokré plynojemy) a potřeby těsnicích olejů a maziv. Tlakové plynojemy bývají buď kulového (tzv. Hortonova koule), nebo válcového provedení (s vypouklými dny). Příklad sférického tlakového plynojemu je uveden na Obrázek 3.6. Výhodou kulového provedení je rovnoměrné rozložení tlaku a s tím spojené menší namáhání konstrukce plynojemu. Souhrn hlavních výhod a nevýhod tlakových plynojemů je uveden v Tabulka 3.7.



OBRÁZEK 3.6: SFÉRICKÝ TLAKOVÝ PLYNOJEM [37].

Podmínky uskladnění:

- Objem uskladněného plynu až v desítkách tisíc m³.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- V plynojemu je udržován provozní přetlak, obvykle ve výši 0,3–0,45 MPa [38; 39].

Prostorové nároky: průměr plynojemu obvykle v desítkách metrů. Objem plynu závisí na rozměrech a přetlaku plynu.

Rozšíření kapacit/škálovatelnost: pouze výstavbou nového plynojemu

TABULKA 3.7: TLAKOVÉ PLYNOJEMY – SOUHRN VÝHOD A NEVÝHOD.

Výhody	Nevýhody
Množství uskladněného plynu Neobsahuje pohyblivé části Nenáročná údržba Nízké provozní náklady Možnost uskladnění zkapalněného metanu	Energetická náročnost komprese

Svazky vysokotlakých tlakových nádob

Jsou určeny pro skladování plynu při vysokém tlaku. Mohou být složeny z tlakových lahví nebo trubkových nádob. Svazky tlakových lahví se používají v případě skladování malého množství metanu, pro větší objemy se používají svazky trubkových nádob. Schématicky je svazek tlakových lahví znázorněn na Obrázek 3.7.

Tlakové lahve jsou válcovitého tvaru s polokulovými dny, vyrobené z oceli, hliníku nebo kompozitních materiálů. Rozlišují se 4 typy lahví [40]:

Typ 1 – je ocelový. Vzhledem k tloušťce stěny je nejtěžším typem, ale je považován za nejspolehlivější a nejodolnější. V průmyslu je velmi rozšířen díky nízkým pořizovacím nákladům. Je vhodný pro stacionární skladování a hromadnou přepravu, pokud není požadována nízká hmotnost.

Typ 2 – je tvořen ocelovou vložkou dokola obalenou vláknem (skelným, uhlíkovým) nebo drátem. Je náchylný ke korozi, působení kyselin a mechanickému poškození obalu.

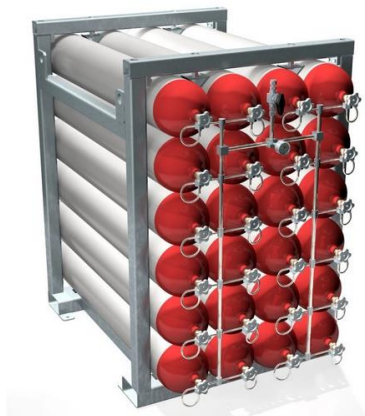
Typ 3 – je pevný a lehký, vyrobený z hliníkové vložky kompletně obalené uhlíkovým vláknem ve střídavých vzorech vinutí (spirálovité, spirálovité s vysokým a nízkým úhlem vinutí, obručové). Je výrobně nejnáročnější a nejdražší. Proti typu 1 a 2 pojme větší objem plynu při nižší váze lahve.

Typ 4 – je vyroben z polymerové vložky plně obalené uhlíkovými vlákny (nejlehčí typ). Lahve jsou citlivé na vysoké teploty a nejsou bezpečné při delším vystavení teplotě ze slunečního záření.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Podle definice ADR mají jednotlivé tlakové lahve vnitřní hydraulický objem nejvýše 150 litrů. Ve svazku lahví jsou pevně spojené a propojené sběrným potrubím do jednoho celku. Jeho vnitřní objem nesmí podle ADR přesáhnout 3 000 litrů.

Tlakové lahve se vyrábějí v průměrech od 254 mm (10") do 660 mm (26") a v délkách až přes 3 m.



OBRÁZEK 3.7: SVAZEK TLAKOVÝCH LAHVÍ [45].

Svazky trubkových nádob se používají pro vysokotlaké uskladnění většího objemu metanu. Jedná se o dlouhé válcovité nádoby s vypouklým dnem, o průměru 406–610 mm (16–24 palců) [41] a délce 2,1–12,2 m (7–40 stop) [42]. Typický vodní objem jedné trubkové nádoby je přibližně 968 litrů (průměr 20 palců, délka 23 stop). Jedna trubková nádoba umožní uskladnění cca 345 m³ (12 115 CF) metanu při tlaku 37,9 MPa (5 500 psi) [43]. Příklad svazku trubkových nádob je uveden na Obrázek 3.8.



OBRÁZEK 3.8: SVAZEK TRUBKOVÝCH NÁDOB [42].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Svazky kulovitých nádob nabízí ekvivalentní skladovací objemy jako trubkové nádoby. Nejčastěji se jedná o koule o vnitřním průměru 1,22 m (48 palců) a vodním objemu 948,6 l (33,5 CF), které pojmu cca 350 m³ (12 360 CF) metanu při tlaku 37,9 MPa (5 500 psi) [44]. Ve svazku je možná instalace jednotlivých nebo zdvojených (svisle na sobě) nádob pouze na ploše, další vršení není možné. Ukázka kulovitých nádob je na Obrázek 3.9.



OBRÁZEK 3.9: KULOVITÉ NÁDOBY [44].

Podmínky uskladnění:

- Objem uskladněného plynu ve stovkách m³ (svazky tlakových lahví) až jednotkách tisíc m³ (svazky trubkových a kulovitých nádob).
- V trubkových nádobách může být metan uskladněn při tlaku až 37,9 MPa (5 500 psi), v tlakových lahvích ve výši 24,8 MPa (3 600 psi) až 33 MPa.

Prostorové nároky: U svazku tlakových lahví záleží na jeho konstrukci, resp. rozměrech lahví a způsobu jejich uložení. Svazek lahví může např. zabírat plochu 1,7–3,6 m² [45]. Svazek trubkových nádob zabírá plochu o rozměrech přibližně 1,13 m² (jedna řada horizontálně uložených nádob, délka 2,1 m) až 12,92 m² (2 řady horizontálně uložených nádob, délka 12,2 m). Maximální objem plynu závisí na délce a počtu trubkových nádob a plnicím tlaku. Kulovitá nádoba s nainstalovanými přetlakovými a regulačními ventily má výšku 2,165 m a vnější průměr 1,382 m.

Rozšíření kapacit/škálovatelnost: snadné, přidáním dalších trubkových nádob do svazku, nebo instalací dalšího svazku.

Souhrn výhod a nevýhod těchto systémů je uveden v Tabulka 3.8.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 3.8: SVAZKY VYSOKOTLAKÝCH TLAKOVÝCH NÁDOB – SOUHRN VÝHOD A NEVÝHOD.

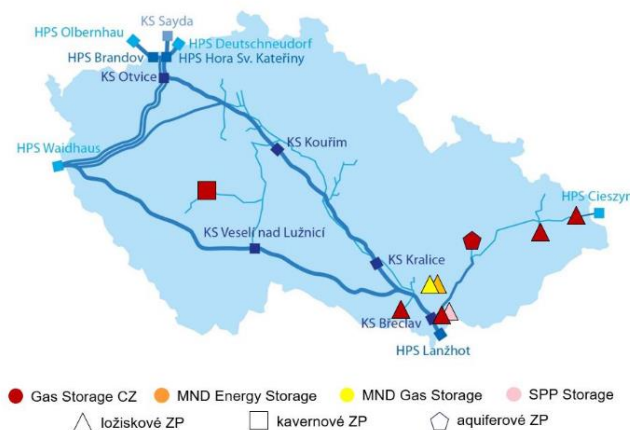
Výhody	Nevýhody
Nenáročná údržba (neobsahuje pohyblivé části) Nízké provozní náklady Prostorová nenáročnost Škálovatelnost	Menší objem proti plynojemu Energeticky náročná komprese

Podzemní zásobníky plynu

Jedná se o rozsáhlé podzemní prostory ve vhodných přírodních nebo uměle vytvořených geologických objektech, které jsou určeny pro skladování velkého množství plynu v delším časovém horizontu. Podle geologické struktury se podzemní zásobníky člení na:

- ložiskové,
- akviferní,
- kavernové.

U nás nejčastější formou jsou zásobníky ložiskové, využívající vyčerpaná přírodní ložiska ropy nebo zemního plynu – PZP Dolní Dunajovice, Tvrdonice, Štramberk, Třanovice, Uhřetice, Dolní Bojanovice. Akviferní zásobníky využívají porézní vodonosné vrstvy. Zástupcem je PZP Lobodice. Ložiskové a akviferní zásobníky jsou označovány jako porézní. Kavernové se nacházejí v uměle vytvořených dutinách. Jediným zástupcem je PZP Háje [46; 47]. Podzemní zásobníky plynu jsou napojeny na distribuční soustavu zemního plynu, viz Obrázek 3.10. Výrobce metanu prodává vyrobený plyn s certifikátem garance původu obchodnímu subjektu. Při potřebě zpětné konverze na vodík nakupuje výrobce vodíku plyn od lokálního distributora.



OBRÁZEK 3.10: PODZEMNÍ ZÁSOBNÍKY PLYNU NA ÚZEMÍ ČR [48].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Podle způsobu využití členíme zásobníky na:

- sezonní,
- špičkové.

Sezonní zásobníky se plní v průběhu léta a v zimě se z nich čerpá plyn a rozvádí do sítě. Špičkové zásobníky slouží ke krytí spotřeby zemního plynu v krátkých obdobích, kdy je nutné do sítě dodat velké množství plynu v krátkém časovém období [49]. Například zásobník Uhřice umožňuje přechod mezi režimem vtláčení a těžby za necelých 6 hodin. Technologické zařízení PZP Dambořice je ještě více flexibilní, umožňuje operativně během dvou hodin měnit režim těžby na režim vtláčení a naopak [47]. Nejkratší doba přepnutí z vtláčení na těžbu je možná u kavernového zásobníku Háje, a to během jedné hodiny. Přehled základních parametrů zásobníků zemního plynu v ČR uvádí Tabulka 3.9.

TABULKA 3.9: ZÁSOBNÍKY ZEMNÍHO PLYNU V ČR V ROCE 2024 [48; 50; 51].

PZP	Celkový provozní objem		Maximální těžební kapacita SSO	Pevná technická kapacita pro vstup do PS	Maximální vtláčecí kapacita SSO	Pevná technická kapacita pro výstup z PS
	(mil. m ³)	(GWh)	(GWh/d)	(GWh/d)	(GWh/d)	(GWh/d)
Háje	75	805,1	644,5	443,0	415,6	356,0
Třanovice	530	5 689,6				
Lobodice	177	1 900,1				
Štramberk	470	5 045,5				
Tvrdonice	555	5 958,0				
Dolní Dunajovice	905	9 715,2				
Uhřice	338	3 630,0	98,0	154,0	60,0	83,9
Dambořice	452	4 854,0	82,0	79,7	49,0	47,8
Dolní Bojanovice	647	6 943,9	n/a	n/a	n/a	n/a

Pozn. SSO Provozovatel zásobníku plynu (Storage System Operator), PS přepravní soustava; kurzívou přepočtené hodnoty, použita hodnota spalného tepla 10,735 kWh·m⁻³. Hodnoty uváděné v různých zdrojích se mohou lišit v důsledku jiného aplikovaného spalného tepla a zaokrouhlování. PZP Dolní Bojanovice byl připojen k přepravní soustavě České republiky v roce 2024, předtím byl připojen pouze k přepravní soustavě Slovenska. Zahájení komerčního provozu tohoto zásobníku plynu nastane až v roce 2025.

Podmínky uskladnění:

- Objem uskladněného plynu ve stovkách milionů m³.
- V zásobnících je dosahován tlak v rozmezí přibližně 7–15,2 MPa [50].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Prostorové nároky: Pro výrobu syntetického metanu se nejedná o relevantní údaj. Vyrobený metan musí být vtlačen do přepravní soustavy, kterou bude přepraven do podzemního zásobníku plynu.

Rozšíření kapacit/škálovatelnost: není v kompetenci výrobce metanu.

Souhrn hlavních výhod a nevýhod podzemních zásobníků plynu je uveden v Tabulka 3.10.

TABULKA 3.10: PODZEMNÍ ZÁSOBNÍKY PLYNU – SOUHRN VÝHOD A NEVÝHOD.

Výhody	Nevýhody
Množství uskladněného plynu Dlouhodobé uskladnění Výrobci plynu odpadají provozní náklady na uskladnění	Výrobce fyzicky nevlastní uskladněný plyn Prodej vyrobeného plynu a nákup plynu pro zpětnou konverzi

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.3 Popis zpětného získání vodíku

Způsoby zpětného získání vodíku

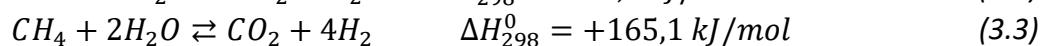
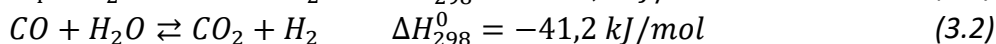
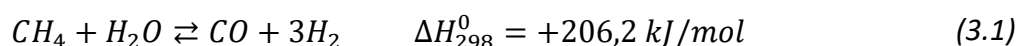
Zpětné získání vodíku z metanu je možné více způsoby:

- parním reformováním,
- autotermním reformováním,
- rozkladem v přímém palivovém článku s pevným oxidem (SOFC).

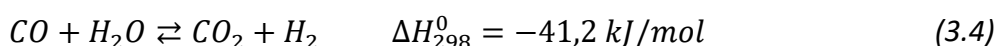
Parní reformování

Konvenční proces parního reformování je vhodný zejména pro kontinuální výrobu velkého množství vodíku. Vyžaduje tři reaktory [52], ve kterých probíhají následující reakce [53; 54; 55]:

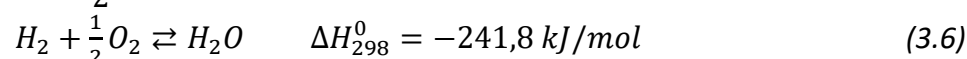
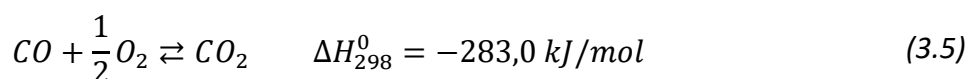
- Parní reformér, ve kterém se metan mění na vodík a oxid uhelnatý (3.1). Zároveň část oxidu uhelnatého reaguje s vodou za vzniku oxidu uhličitého a vodíku (3.2) a část metanu oxiduje na oxid uhelnatý, přičemž se také uvolňuje vodík (3.3). Celkové blokové schéma procesu parního reformování je uvedeno na Obrázek 3.11.



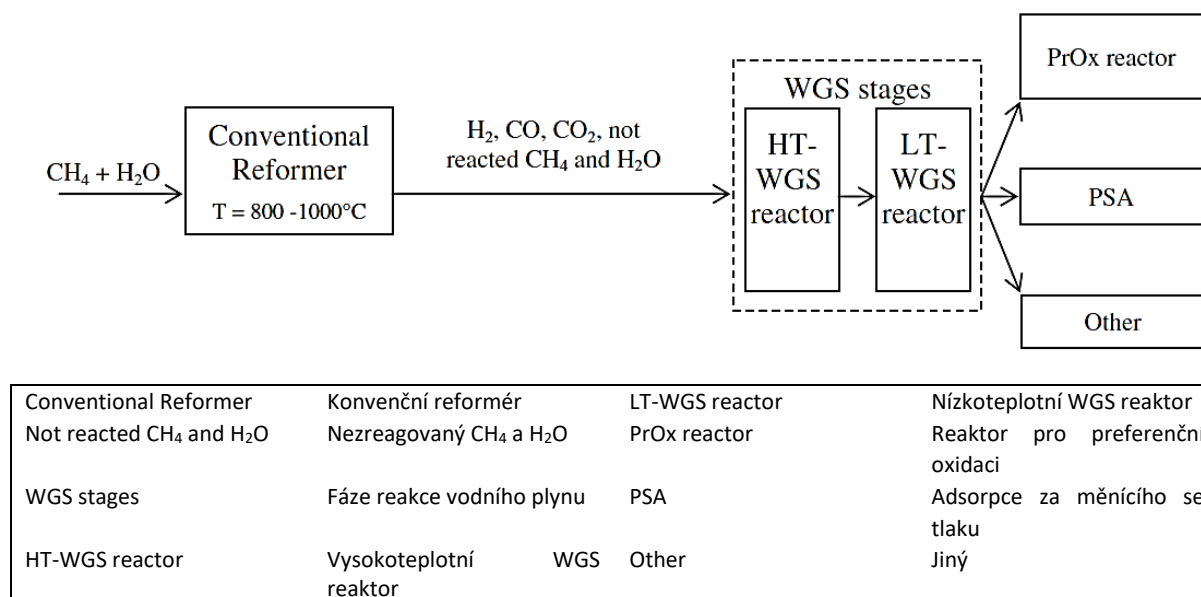
- Konverzní reaktor vodního plynu, kde se reakcí většiny zbývajících oxidu uhelnatého a vody získává vodík a odpadní oxid uhličitý (3.4).



- Oxidační reaktor, kde nezreagovaný oxid uhelnatý z konverzního reaktoru reaguje se vzduchem za vzniku oxidu uhličitého (3.5). Část vodíku však reaguje s kyslíkem za vzniku vody (3.6).



Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku



OBRÁZEK 3.11: BLOKOVÉ SCHÉMA PARNÍHO REFORMOVÁNÍ METANU [56].

V procesu konvenčního parního reformování metanu se používá pára o vysoké teplotě (700–1 000 °C). Reformní reakce probíhá při tlaku 0,3–2,5 MPa za přítomnosti katalyzátoru (Ni+MgO) [57; 58]. Jedná se o endotermickou reakci, tzn. že pro průběh reakce je nutné do procesu přivést teplo. Konverzní reakce vodního plynu probíhá za vysoké teploty (cca 400–500 °C při použití katalyzátorů, např. Fe₂O₃, Cr₂O₃ [57]. Tato reakce je slabě exotermní. Preferenční (selektivní) oxidace probíhá za nízkého reakčního tlaku a při teplotě v rozmezí 80–225 °C [53; 54]. Probíhající oxidační reakce jsou exotermní.

Parní reformování vyžaduje externí přívod tepla, který bývá realizován hořáky spalujícími zemní plyn nebo odpadní plyny z následného čištění vodíku. Pokud se jedná o plyny fosilního původu, zhoršuje se emisní bilance získaného vodíku. Pokud by se k produkci tepla použil syntetický metan sloužící jako nosič vodíku, došlo by k významnému snížení produkce vodíku, protože k dodávce tepla se využívá přibližně 33 % vstupní suroviny [59].

Konvenční technologie parního reformování nejsou vhodné pro malou, nepravidelnou či přerušovanou dodávku vstupní suroviny, ke které by docházelo v případě ukládání přebytků energie z obnovitelných zdrojů do syntetického metanu. Doba potřebná ke spuštění technologie může být několik dní, nebo dokonce více než týden. Dlouhá doba náběhu je nutná k zamezení vzniku horkých míst v ocelových trubkách, která způsobují deformaci, a k řízení roztažnosti materiálů [60; 61]. Proto jsou hořáky zároveň umístěny v dostatečné vzdálenosti od reformerových trubek, což má za následek velký objem reaktoru [60].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Elektrifikované parní reformování metanu (eSMR)

Východiskem pro nepravidelnou či přerušovanou produkci je elektrifikace procesu. V eSMR se teplo generuje uvnitř katalytického lože nebo v jeho těsné blízkosti (v závislosti na metodě), na rozdíl od externího ohřevu pece přes silné stěny trubek. Tento těsný kontakt mezi zdrojem tepla a katalyzátorem minimalizuje tepelný odpor a umožňuje rychlé a selektivní dodávání energie [62]. Podle provedených studií [63] se elektricky vyhřívaný reformér může spustit během několika jednotek hodin. Navíc nahrazení velkého objemu spalovací komory kompaktními topnými články umožňuje výrazně menší konstrukce reaktorů.

Elektřina může v reaktoru hrát dvě koncepční role, a to přímé ovlivňování reakčního mechanismu prostřednictvím netepelných jevů (např. plazmová excitace, interakce mikrovln s katalyzátorem nebo fotoaktivace) nebo poskytování tepelné energie pro řízení reakce [64], která je více rozvíjená. Jako nejperspektivnější se jeví následující tři metody přímého ohřevu (viz Obrázek 3.12):

- Jouleův (odporový, ohmický) ohřev,
- mikrovlnný ohřev,
- indukční ohřev.

Jouleův ohřev (známý také jako odporový nebo ohmický ohřev) je založen na přímé přeměně elektrické energie na teplo průchodem střídavého či stejnosměrného proudu reformovací trubici nebo samotným nosičem katalyzátoru, vyrobených z vodivých materiálů. Jouleův ohřev lze snadno integrovat do stávajících zařízení, což umožňuje zásadní změnu v návrhu reformerů malého rozsahu [65]. Při správném navržení se dosáhne rovnoměrné teploty podél lože katalyzátoru bez potřeby externích hořáků. Teoreticky lze dosáhnout téměř 100 % účinnosti přeměny elektrické energie na teplo [66].

Jouleův ohřev nabízí přímočarou a vysoce účinnou přeměnu elektřiny na teplo uvnitř reformeru, což se promítá do vynikající energetické účinnosti a kompaktních konstrukcí reaktorů, ale vyžaduje elektricky vodivé komponenty reaktoru. Tato metoda čelí problémům s přímým objemovým ohřevem katalyzátoru a prokázala dobrou účinnost, ale má významná omezení škálování a existují obavy ohledně výskytu elektromagnetických horkých míst a kompatibility katalyzátoru.

U mikrovlnného ohřevu je základním principem přímá přeměna elektromagnetické energie na tepelnou energii v objemu materiálu. Tento selektivní, objemový a rychlý ohřev minimalizuje energii potřebnou k řízení reakce, a tím snižuje provozní náklady a veškerá omezení související s konvenčním ohřevem [67]. Mikrovlnný ohřev sám o sobě nemění chemickou rovnováhu, ale přímý ohřev katalyzátoru může vést ke zdánlivě kratším aktivačním dobám [60].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Mikrovlnný ohřev v SMR čelí několika výzvám. Jednou z nich je účinné pronikání mikrovln a rovnoměrný ohřev lože katalyzátoru. Problémem také je, že ne všechny katalyzátory jsou dobrými absorbéry mikrovln. Návrh mikrovlnného reaktoru, který může pracovat při vysokém tlaku (10–30 barů, typické pro SMR), není jednoduchý, protože vyžaduje tlakovou nádobu transparentní pro mikrovlny (často křemenné sklo nebo keramika) a robustní utěsnění mikrovlnného vlnovodu [60].

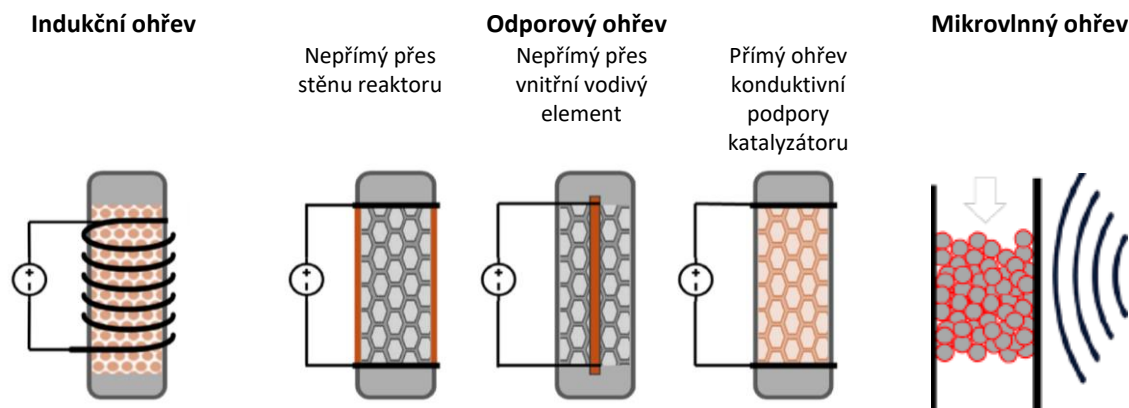
V posledních letech se podařilo zdokonalením konstrukce dutiny tlakové nádoby významně zlepšit energetickou účinnost mikrovlnného reaktoru, která dosáhla až 73 % (původně přibližně 50 %). Provedené úpravy umožnily rovnoměrnější rozložení elektromagnetického pole. V důsledku tak bylo možné monolitický katalyzátor ohřát na 800 °C s pouhými 400 W (oproti dřívějším 800 W) a dosáhnou spotřeby energie 2,5 kW/Nm³ H₂, což se blíží nejlépe popsaným odporovým systémům eSMR (~2,0 kW/Nm⁻³) [68].

Indukční ohřev využívá pro ohřev materiálů, které jsou elektricky vodivé nebo feromagnetické, oscilující elektromagnetická pole na rádiových frekvencích (obvykle mnohem nižší frekvence než mikrovlny, např. desítky kHz až několik MHz). Vodivá cívka je umístěna vně katalytického lože, zatímco indukční materiál je zabudován do reaktoru. Používají se katalytické materiály obsahující feromagnetické složky (např. železo, kobalt nebo některé ferity), takže se samotný katalyzátor zahřívá, když je vystaven oscilujícím elektromagnetickým polím indukční cívky.

Indukční ohřev je pro eSMR v ranější fázi vývoje než Jouleův a mikrovlnný ohřev, ale stále má některé jedinečné výhody. Ohřev může být velmi lokalizovaný na částicích katalyzátoru, což potenciálně umožňuje různým částem katalytického lože v případě potřeby odlišný ohřev, např. axiální změnou složení katalyzátoru [60].

Uvedené metody ohřevu mají některé zásadní výhody: mikrovlnný ohřev umožňuje rychlý a selektivní vstup energie, Jouleův ohřev nabízí atraktivní účinnost a hustotu výkonu a indukční ohřev vytváří lokalizovaný, bezdrátový přenos tepla. Tyto technologie nabízejí vysokou flexibilitu a rychlou odezvu, díky čemuž představují ideální volbu pro integraci s přerušovanými obnovitelnými zdroji energie [60].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

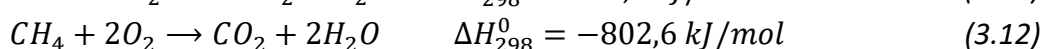
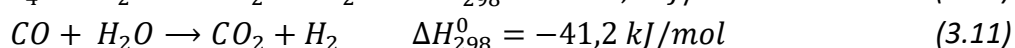
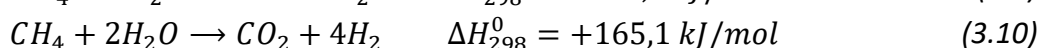
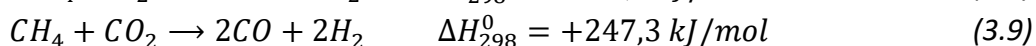
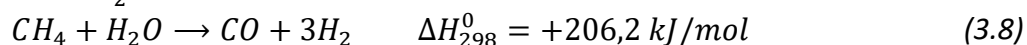
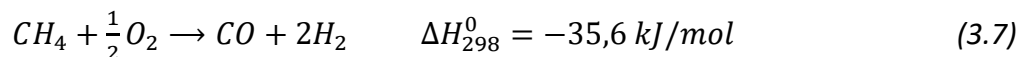


OBRÁZEK 3.12: ELEKTRIFIKOVANÉ PARNÍ REFORMÉRY [62; 69].

Autotermní reformování

Autotermní reformování kombinuje endotermické a exotermické procesy. Má zpočátku vyšší reakční rychlost a může být provozováno bez externí dodávky tepla [70; 71]. Proces vyžaduje 2 reaktory:

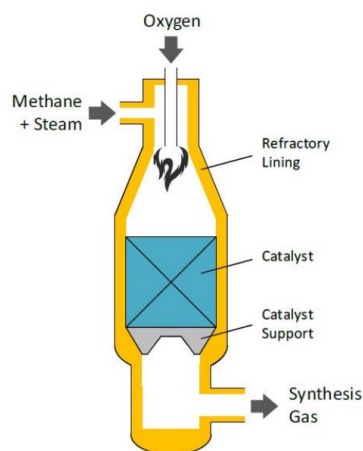
- Autotermní reaktor (Obrázek 3.13) kombinuje mnoho reakcí, z nichž významnější jsou exotermické parciální (3.7) a celková (3.12) oxidace metanu, reakce vodního plynu (3.11) a endotermické parní (3.8), suché (3.9) nebo celkové (3.10) reformování [72; 73].



- Oxidační reaktor, který odstraňuje nezreagovaný oxid uhelnatý z autotermního reaktoru reakcí se vzduchem za vzniku oxidu uhličitého (3.13). Část vodíku však reaguje s kyslíkem za vzniku vody (3.14).



Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

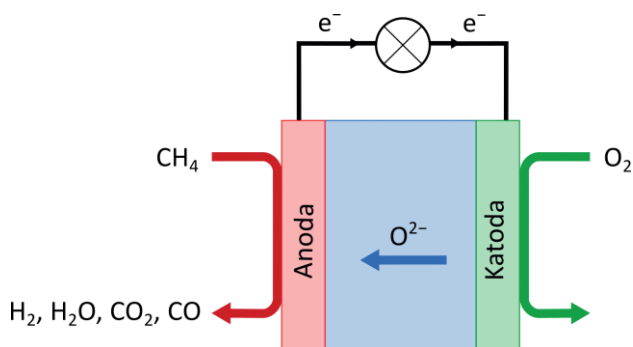


Methane + Steam	Metan + Pára	Catalyst	Katalyzátor
Oxygen	Kyslík	Catalyst support	Nosič katalyzátoru
Refractory Lining	Žáruvzdorná výstelka	Synthesis Gas	Syntézní plyn

OBRÁZEK 3.13: AUTOTERMNÍ REFORMÉR [74].

Přímý palivový článek s pevným oxidem (SOFC)

V SOFC lze zároveň získat vodík a vyrábět elektřinu. Jedná se o elektrochemické zařízení, fungující při teplotách 800–1 000 °C. Katoda je silně iontově vodivá, protože se na ní redukuje kyslík. Na Obrázek 3.14 je uvedeno schéma palivového článku SOFC využívající metan jako palivo. Na anodě se používá cermet zirkonia stabilizovaného niklem/yttriem (YSZ). Uhlík se ukládá na povrchu Ni částic [75]. Určitou nevýhodou SOFC technologie je skutečnost, že je nutné ji udržovat na provozní teplotě, odstavení a opětovné najetí na pracovní teplotu trvá typicky jeden den.



OBRÁZEK 3.14: SCHÉMA PALIVOVÉHO ČLÁNKU SOFC VYUŽÍVAJÍCÍ METAN JAKO PALIVO [2].

Pro zjednodušení lze reakce uhlovodíků v anodě rozdělit na dvě části: katalytické termické reakce a elektrochemické oxidační reakce. Při setkání molekul metanu s katalyzátorem dochází k rozkladu metanu na vodík a atomy uhlíku. Vstříkne-li se do reakčního systému voda, dochází k parnímu reformování, kdy současně vzniká oxid uhelnatý a vodík. Následně jsou tyto vzniklé plyny a část metanu oxidovány ionty kyslíku přicházejícími elektrolytem od katody.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Reakce, které probíhají na anodě, jsou složité a navzájem se ovlivňují. Jejich výčet je uveden v Tabulka 3.11 [76].

TABULKA 3.11: VÝČET CHEMICKÝCH REAKCÍ NA ANODĚ PALIVOVÉHO ČLÁNKU SOFC.

Reakce		Druh reakce
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	(3.4)	Katalytická termální reakce
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	(3.5)	↓
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	(3.6)	
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(3.7)	
$2CO \rightarrow CO_2 + C$	(3.8)	
$CH_4 + O^{2-} \rightarrow CO + 2H_2 + 2e^-$	(3.9)	Elektrochemická oxidační reakce
$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$	(3.10)	↓
$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	(3.11)	

Dočištění vodíku

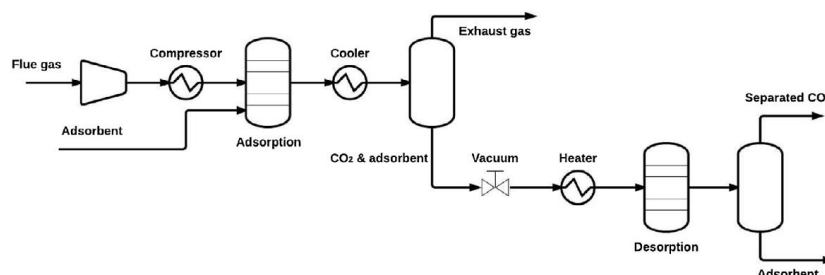
V dopravě bude znovuzískaný vodík využíván převážně v PEM palivových článcích. Ty často používají na elektrodách jako katalyzátory platinu. Na atomy platiny se mohou navazovat molekuly oxidu uhelnatého, což snižuje účinnost katalytické vrstvy při rozkladu vodíku. Z tohoto důvodu je třeba zajistit dočištění znovu získaného vodíku, aby neobsahoval zbytkový oxid uhelnatý. Aby byl zajištěn optimální výkon palivového článku, měla by čistota vodíku být minimálně 99,99 % [77], respektive plnit požadavky normy ČSN ISO 14687 Kvalita vodíkového paliva – Specifikace produktu. Mezi běžně používané metody čištění vodíku patří:

- adsorpce za měnícího se tlaku (PSA, Pressure swing adsorption),
- membránová separace.

Adsorpce za měnícího se tlaku

Metoda využívá specifické adsorbenty (molekulární síto 5A, aktivní uhlí) k odstraňování nečistot periodickou úpravou tlaku čistěného plynu (Obrázek 3.15). Principiálně využívá různé afinity k adsorbentu, který může zadržovat vybrané nečistoty za specifického tlaku. Po dosažení určitého stupně nasycení se provádí regenerace adsorbentu snížením tlaku nebo zvýšením teploty. Metoda PSA se používá pro čištění vodíku ve velkém měřítku (objemnost a složitost zařízení) a může dosahovat čistoty přes 99,999 %. Adsorbenty mají dlouhou životnost, stabilní výkon a jsou nákladově efektivní. Nevýhodou této technologie je přibližně 20–30 % ztráta vodíku v důsledku regenerace adsorbentu [78].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

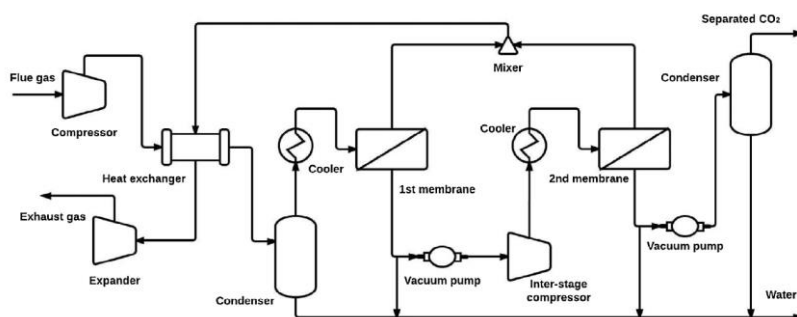


Flue gas	Spaliny	Exhaust gas	Výfukové plyny
Compressor	Kompresor	Vacuum	Vakuum
Adsorbent	Adsorbent	Heater	Topení
Adsorption	Adsorbce	Desorption	Desorpce
Cooler	Chladič	Separated CO ₂	Separovaný oxid uhličitý
CO ₂ & Adsorbent	Oxid uhličitý a adsorbent		

OBRÁZEK 3.15: SCHÉMA PŘÍKLADU ADSORPČNÍ SEPARACE CO₂ [79].

Membránová separace

Membránová separace je energeticky méně náročná metoda čištění vodíku (viz Obrázek 3.16). Její flexibilita umožňuje nasazení v malém i velkém měřítku. Membránovou separací lze získat vysoce čistý vodík, kdy čistota může dosáhnout i více než 99,999 % [80]. Při výrobě membrán se používají polymerní, kovové a anorganické materiály [81]. Polymerní membrány mají pracovní teplotu pod 100 °C, ale jejich selektivita vodíku je nižší. Výhodou je nižší cena. Kovové membrány (nejčastěji paladiové) mají vynikající čistící účinek, ale pracovní teplota je více než 300 °C a jsou náchylné k otravě oxidem uhelnatým. Existuje u nich také potenciální riziko vodíkového křehnutí [78]. Použití kompozitových kovových membrán a kovových slitin může snížit náklady a vyřešit problémy s otravou membrán. Anorganické materiály (např. keramika, zeolit nebo aktivní uhlí) mají výbornou selektivitu, ale mohou být silně ovlivněny CO₂ a H₂O.



Flue gas	Spaliny	1 st membrane	První membrána
Exhaust gas	Výfukové plyny	Mixer	Směšovač
Compressor	Kompresor	Vacuum pump	Vakuová pumpa
Expander	Expander	2nd Membrane	Druhá membrána
Heat exchanger	Výměník tepla	Inter-stage compressor	Mezistupňový kompresor
Cooler	Chladič	Separated CO ₂	Separovaný oxid uhličitý
Condenser	Kondenzátor	Water	Voda

OBRÁZEK 3.16: SCHÉMA PŘÍKLADU MEMBRÁNOVÉ SEPARACE CO₂ [79].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.4 Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích

V současné době lze metan použít přímo ve spalovacích motorech (zážehových i vznětových), případně v plynových turbínách [82]. Lze jím také pohánět elektrické dopravní prostředky s palivovými články. U nich se předpokládá zejména využití systémů palivových článků s polymerní membránou (PEM) v kombinaci s palubním reformérem nebo článků s pevnými oxidy (SOFC), kde je možné využívat přímo metan [52; 83; 84; 85; 86]. Tabulka 3.12 ukazuje přehled stávajícího i možného budoucího (elektrifikované pohony) uplatnění metanu v dopravě.

TABULKA 3.12: MOŽNÉ VYUŽITÍ METANU V DOPRAVNÍCH APLIKACÍCH [2].

Druh motoru	Koncept	Palivo	Sektor dopravy
Zážehový motor	Jednopalivový systém	CNG, LNG	Těžká silniční, železniční, nesilniční stroje, lodní
	Dvoupalivový systém	CNG, benzín	Lehká silniční
Vznětový motor	Dvoupalivový systém (konstantní/variabilní podíl)	CNG, LNG, nafta	Těžká silniční, železniční
Plynová turbína	–	LNG	Železniční
Palivový článek	Přímý	CNG, LNG	Těžká silniční, nesilniční stroje, lodní,
Palivový článek	Nepřímý	CNG, LNG	Lehká silniční, těžká silniční, nesilniční stroje

Metan jako palivo pro spalovací motory

Metan se využívá v plynné formě stlačený (přibližně 20–22 MPa) i zkapalněný (zchlazený na –162 °C). Pro jeho aplikaci lze využít existující infrastrukturu pro zemní plyn i dopravní prostředky. Na konci roku 2023 bylo v ČR 235 veřejných CNG plnicích stanic a celkem 30 323 vozidel na CNG. Ve stejném období zároveň bylo v ČR 7 veřejných LNG čerpacích stanic a celkem 165 vozidel na LNG. Celková výtoč CNG a LNG v ČR v roce 2023 byla 96,14 mil. m³, z toho 48,3% podíl připadal na biometan [87].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Stlačený metan lze použít v automobilech se zážehovými motory, obdobně jako CNG. Plynový motor (konstruovaný pro pohon na CNG) se oproti benzínovému motoru vyznačuje vyšším kompresním poměrem, a lze tedy říct, že i lepšími parametry. Motory využívající zkapalněný metan mohou být dvojího typu jako v případě LNG: zážehové (palivo je zde 100 % LNG) a dále vznětové s duálním palivovým systémem, kde složení paliva může dosahovat 92–95 % LNG (energetický podíl), přičemž nafta slouží pouze pro iniciaci vznícení směsi [88; 89]. Technologie umožňuje dosahovat stejných servisních intervalů, jako je tomu u naftových motorů.

Metan jako palivo pro palivové články

Metan obsahuje zhruba 25 % hm. vodíku, je tak jeho dobrým nositelem, ale zároveň obsahuje uhlík. Metan je možné energeticky využít v přímém nebo nepřímém palivovém článku. Použití metanu k pohonu vozidel v přímém palivovém článku je při současném stavu technologického vývoje neefektivní, vzhledem k nutným provozním podmínkám těchto palivových článků.

V automobilech je preferováno užití vodíkových palivových článků s polymerní membránou – PEMFC, které mají pro tuto aplikaci vhodné vlastnosti, jako jsou například nízká provozní teplota, relativně nízké provozní náklady, nízké požadavky na údržbu a vysoká účinnost [52]. Při použití uhlovodíkového paliva, v tomto případě metanu, o nich hovoříme jako o nepřímém palivovém článku, protože musí být doplněny o systém pro získávání vodíku. Subsystémy pro zpracování paliva se skládají ze tří reaktorů [52]:

- Parní reformér, kde se metan mění na vodík a oxid uhelnatý, přičemž část CO reaguje s vodou za vzniku oxidu uhličitého a vodíku a část metanu oxiduje na CO₂, přičemž se také uvolňuje vodík.
- Konverzní reaktor vodního plynu, kde se reakcí většiny zbývajících CO a vody získává vodík a odpadní CO₂.
- Oxidační reaktor, kde nezreagovaný CO z konverzního reaktoru reaguje se vzduchem za vzniku oxidu uhličitého (kvůli ochraně PEMFC).

U novějších subsystémů pro zpracování paliva se ukazuje jako výhodnější místo parního reformování, které vyžaduje velké množství přenosu tepla, dlouhý predehřev a má obtížně realizovatelnou dynamiku, použít autotermní reformování, kombinující endotermické a exotermické procesy. Autotermní reformování má zpočátku vyšší reakční rychlost, zároveň může být provozováno bez externí jednotky pro dodávku tepla [70; 71].

V lodní dopravě je podporován zejména koncept přímých palivových článků SOFC, kde může být zkapalněný metan obdobně jako zemní plyn využíván k výrobě elektrické energie, která slouží k pokrytí provozní spotřeby elektřiny na lodi i pro samotný pohon [84; 85; 86]. Díky vývoji nových katalyzátorů se podařilo snížit provozní teplotu ze 750–1 000 °C na cca 500 °C [90], což by v budoucnu mohlo přispět k možnosti využití metanových SOFC článků v dalších dopravních aplikacích.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.5 Aplikace v podmínkách České republiky

Výrobní vodíku

V České republice je v provozu 10 výroben vodíku (viz Tabulka 3.13). Naprostá většina produkce využívá vstupní surovinu fosilního původu. Stávající instalované technologie vyrábějící vodík z obnovitelných zdrojů mají kapacitu pokrývající spíše energetické nároky provozu firmy.

TABULKA 3.13: VÝROBA VODÍKU V ČR [91; 92].

Výrobce	Upřesnění	Kapacita
Orlen Unipetrol RPA, s.r.o., rafinerie Záluží u Litvínova	parciální oxidace pyrolýza uhlovodíků reformování benzínu	55 kt/rok 7 kt/rok 12 kt/rok
Orlen Unipetrol RPA, s.r.o., rafinerie Kralupy	reformování benzínu	7 kt/rok
Spolchemie Ústí nad Labem	odpadní produkt při elektrolytické výrobě chlóru, současný zdroj elektřiny JE (kontrakt), schválená dotace na FVE (cca polovina H ₂ na výrobu kys. chlorovodíkové, druhá pro výrobu technologické páry)	2,1 kt/rok
Synthos Kralupy	dehydrogenace ethylbenzenu	2,5 kt/rok
Deza Valašské Meziříčí	parní reformování ZP	1,4 kt/rok
BorsodChem MCHZ, s.r.o., Ostrava	parní reformování ZP	13,65 kt/rok
VŠB – CEET	elektrolýza, zplyňování plastů, vodík pro blízkou VČS	18 kg/den (pro vlastní spotřebu)
Devinn	elektrolýzér pro ukládání letních přebytků energie	úložiště 50 kg (pro vlastní spotřebu)
Solar Global Napajedla	FVE, elektrolýza, v budoucnu využití pro přidruženou VČS	potenciální výroba 30 t/rok
MND a.s.	První výroba obnovitelného vodíku v ČR, pilotní projekt	1 kg/den (pro vlastní spotřebu)

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Výrobní syntetického metanu

Výroba syntetického metanu z CO₂ a obnovitelného vodíku je v evropských podmínkách prozatím spíše ve stádiu pilotních projektů. V průmyslovém měřítku je vyráběn pouze v německém Wertle. Vodík je zde vyráběn alkalickou elektrolýzou, CO₂ se získává z odpadních plynů biometanové elektrárny a k metanizaci se používá katalytický reaktor, který je navržen na produkci až 300 m³/h metanu.

Skladovací kapacity

Historicky se v ČR používaly nízkotlaké mokré a suché pístové plynojemy pro vyrovnávání nerovnoměrností mezi zdroji a spotřebou plynů. Šlo především o koksárenský plyn (svítiplyn), vysokopecní plyn a konvertorový plyn v plynárnách a ocelárnách. V rafineriích pak pro skladování plynných meziproduktů a nověji jako součást jednotek zpětného získávání uhlovodíkových par. Sférický tlakový zásobník byl na našem území provozován pouze jeden a sloužil jako zásobník svítiplynu pro plynárnu. V oblasti plynárenství se postupně přešlo k velkokapacitním podzemním zásobníkům, které jsou lokalizovány podél tras tranzitní a vnitrostátní přepravní soustavy. K ukládání produkovaných plynů bohatých na metan, především bioplynu v bioplynových stanicích a čistírnách odpadních vod, se využívají převážně nízkotlaké membránové plynojemy.

Membránové plynojemy a vysokotlaké svazky trubkových a kulovitých nádob jsou z pohledu flexibility, škálovatelnosti i investičních a provozních nákladů vhodné také pro uskladnění syntetického metanu vyrobeného z přebytků OZE. Jedná se o běžně komerčně vyráběná zařízení s velmi krátkou dobou potřebnou pro instalaci a uvedení do provozu. V případě membránových plynojemů je výhodou existence dostatečného počtu tuzemských dodavatelů.

Technologie pro zpětné získání vodíku

Technologie parního reformování zemního plynu je v ČR instalovaná ve společnostech Deza, a.s. (Valašské Meziříčí) a BorsodChem MCHZ, s.r.o. (Ostrava) s roční produkcí vodíku ve výši cca 15 kt. Vyrobený vodík je využíván v technologických procesech (hydrogenační rafinace, katalytická redukce). Technologie autotermního reformování ani přímé palivové články s pevným oxidem (SOFC) se dosud k tuzemské výrobě vodíku nevyužívaly.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.6 Účinnost skladování a zpětné konverze

Parním reformováním se získá 1 kg vodíku z přibližně 2,5–3,3 kg metanu [16; 93; 94; 95; 96]. Účinnost procesu se udává v rozmezí 74–85 % [16]. Na výrobu páry v procesu předpřípravy suroviny se spotřebuje 1,12 kWh_e/kg H₂ ve formě tepla a 14,1 kg/kg H₂ vody [95; 97]. Proces parního reformování metanu a WGS spotřebuje 18,5 kWh_e/kg H₂ ve formě tepla a 0,02 kWh_e/kg H₂ elektrické energie. Pokud je technologie doplněná o technologie zachytávání CO₂ (CCS), zvýší se energetická náročnost procesů na 19,7 kWh_e/kg H₂ ve formě tepla a 2,61 kWh_e/kg H₂ elektřiny [97].

Celková energetická náročnost elektrifikovaného parního reformování (eSMR) závisí na zvolené technologii ohřevu. Studie s různými konfiguracemi reformérů uvádí pro odporový ohřev rozpětí 0,109–0,198 kWh_e/kg pro rovnovážnou konverzi, přičemž spodní hranice je blízko teoretickému limitu 0,088 kWh/kg [98]. Pro 45–65% účinnost konverze byla stanovena energetická náročnost ve výši 0,289–0,432 kWh_e/kg [99].

Meloni et al. uvádí pro mikrovlnný ohřev reaktoru spotřebu 0,342 kWh_e/kg při účinnosti procesu 55 %, resp. po optimalizaci konfigurace reaktoru 0,225 kWh_e/kg při účinnosti procesu 73 % [68; 100].

U indukčního ohřevu byla v laboratorním měřítku zjištěna spotřeba 0,171–0,207 kWh_e/kg při účinnosti procesu 43–54 % a 95% konverzi metanu [101]. Podobné výsledky, přibližně 0,225–0,180 kWh_e/kg při kapacitě výroby 15–27 m³/h, byly uvedeny ve studii [63]. V další studii byly teoretické výpočty spotřeby aproximovány na vyšší kapacity (průmyslové měřítko), přičemž vypočtená spotřeba by se mohla pohybovat v rozmezí přibližně 0,225–0,090 kWh_e/kg při kapacitě výroby 0,1–100 m³/h [61].

Autotermním reformováním se 1 kg vodíku získá přibližně z 3,00–3,18 kg metanu, přitom vznikne cca 8,32–8,74 kg CO₂ ekv. [102; 103]. Spotřeba demineralizované vody v ATR procesu se pohybuje přibližně mezi 5–8 kg/kg [104]. Při zahrnutí technologií CCUS je celková spotřeba vody v rozmezí 24,2 [105] –29,3 kg/kg [106].

Účinnost autotermního reformování a spotřeba elektrické energie jsou značně závislé na výrobní kapacitě a konfiguraci procesu a technologických zařízení, zejména pak na poměru vstupních surovin, efektivitě využití odpadního tepla a obecně teplotním managementu. V důsledku toho se údaje uvedené ve studiích a vědeckých článcích mohou výrazně odlišovat. U samotného ATR může být např. dosaženo přibližně 75,5 % účinnosti při spotřebě 1,334 kWh/kg vodíku [107], ale i 71,4 % účinnosti při spotřebě elektrické energie ve výši 4,011 kWh/kg vodíku [103]. Oni et al. uvádí spotřebu elektrické energie 2,35 kWh/kg vodíku pro samotné ATR a 3,59 kWh/kg pro ATR ve spojení s technologií CCS, a to při produkci

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

607 t H₂/den [102]. Jiný zdroj [74] uvádí spotřebu procesu skládajícího se z GHR, ATR a PSA ve výši 2,44 kWh/kg a účinnost 76,1 %.

Elektrická účinnost SOFC palivového článku dosahuje obvykle 50–60 %. Celková účinnost při zužitkování odpadního tepla se pohybuje mezi cca 80–84 %. Tabulka 3.14 uvádí přehled parametrů vybraných komerčně dostupných SOFC. Pro čistý metan nejsou parametry v odborné literatuře dostupné, jako palivo je uvažován zemní plyn s obsahem metanu min. 80 %.

TABULKA 3.14: TECHNICKÉ SPECIFIKACE SOFC.

Výrobce	Výkon el. (kW)	Teplo (kW)	Spotřeba ZP (kW)	Účinnost el./celková (%)
BlueGEN	1,5	0,54	2,48	60/82
Convion	60	24	103	60/84
FuelCell Energy	1 250	761	2 804	50/80
FuelCell Energy	2 500	1 523	5 552	50/80

FuelCell Energy: [108; 109]; BlueGEN: [110; 111]; Convion: [112]

Čištění

Na základě údajů z literatury je zřejmé, že spotřeba elektrické energie je u technologie PSA podobná jako u membránové separace (MS). Technologie střídavé vakuové tlakové adsorpce (VPSA) je ve srovnání s PSA díky nízkým tlakům energeticky méně náročná, a to přibližně 1,5krát [113]. Tabulka 3.15 uvádí pro ilustraci srovnání spotřeby při čištění bioplynu, kdy dochází k separaci CO₂. Výsledná čistota metanu se pohybovala v rozmezí od 90 do 97 %. Obdobná data pro čištění vodíku nejsou dostupná.

TABULKA 3.15: ENERGETICKÁ NÁROČNOST SEPARACE CO₂.

Technologie	Spotřeba (kWh/m ³)	Zdroj
PSA	0,250	[114]
PSA	0,237	[115]
PSA	0,16–0,43	[116]
PSA	0,20–0,30	[117]
MS	0,19–0,29	[114]
MS	0,21	[114]
MS	0,26	[118]
MS	0,18–0,35	[116]
MS	0,20–0,30	[117]

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.7 Ekonomické aspekty

Parní reformování (SMR) a autotermní reformování (ATR)

Na základě literární rešerše byly zjišťovány základní ekonomické parametry pro nejužívanější technologie získání vodíku (SMR, SMR s CC, ATR, ATR s CC, MA-ATR) a jejich inovace (MA-ATR, eSMR) (viz Tabulka 3.16). U konvenčního parního reformování metanu se CAPEX pohybuje přibližně v rozmezí 0,348–0,916 mil. €/MW, OPEX v rozmezí 0,145–0,279 mil. €/MW·rok⁻¹ (ceny jsou vztaženy na MW výhřevnosti vodíku). Vyrovnané náklady na výrobu vodíku (LCOH) se pohybují v rozmezí 0,96–1,24 €/kg. Pokud je technologie rozšířena o systémy zachytu CO₂, zvýší se CAPEX přibližně na 0,578–1,615 mil. €/MW, OPEX na 0,200–0,372 mil. €/MW·rok⁻¹ a LCOH na 1,37–2,13 €/kg. Pro konvenční autotermní reformování metanu byly zjištěny hodnoty CAPEX v rozmezí přibližně 0,275–1,307 mil. €/MW, OPEX 0,090–0,297 mil. €/MW·rok⁻¹ a LCOH v rozpětí 1,04–1,67 €/kg. Zahrnutím systému zachytu CO₂ se parametry zvýší, a to CAPEX na 0,907–1,842 mil. €/MW, OPEX na 0,109–0,413 mil. €/MW·rok⁻¹ a LCOH na 1,42–1,68 €/kg. K inovativnímu membránově asistovanému autotermnímu reformování je dostupných jen málo informací. CAPEX by se mohl pohybovat přibližně v rozmezí 0,651–0,743 mil. €/MW, OPEX 0,295–0,308 mil. €/MW·rok⁻¹ a LCOH 1,55–1,65 €/kg. V případě technologie eSMR se LCOH může pohybovat přibližně ve výši 1,38 €/kg.

TABULKA 3.16: EKONOMICKÉ PARAMETRY TECHNOLOGIÍ PRO ZPĚTNOU KONVERZI VODÍKU.

Proces	Kapacita (MW/rok)	CAPEX (mil. €/MW)	OPEX (mil. €/MW·rok ⁻¹)	OPEX fixní/variabilní (mil. €/MW·rok ⁻¹)	LCOH (€/kg)	Zdroj
SMR	623,7	0,348	n/a	n/a	0,96	[119]
SMR s CC	623,7	1,200	n/a	n/a	1,95	[119]
ATR	623,7	0,471	n/a	n/a	1,04	[119]
ATR s CC	623,7	0,907	n/a	n/a	1,42	[119]
eSMR	n/a	n/a	n/a	n/a	1,38	[120]
ATR s CC	297	1,339	0,413	0,044/0,370	1,68	[121]
SMR s CC	297	1,188	0,372	0,039/0,333	1,50	[121]
MA-ATR 25 MPa	114,64	0,743	0,308	0,047/0,262	1,65	[122]
MA-ATR 50 MPa	114,94	0,674	0,299	0,043/0,256	1,58	[122]
MA-ATR 100 MPa	115,24	0,651	0,295	0,042/0,253	1,55	[122]
ATR	354,8	0,922	0,247	0,100/0,145	1,24	[123]

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

POKRAČOVÁNÍ TABULKY 3.16.

Proces	Kapacita (MW/rok)	CAPEX (mil. €/MW)	OPEX (mil. €/MW·rok ⁻¹)	OPEX fixní/variabilní (mil. €/MW·rok ⁻¹)	LCOH (€/kg)	Zdroj
SMR	300	0,422	0,279	0,028/0,251	1,24	[124]
SMR s CC	300	0,612	0,300	0,034/0,265	1,42	[124]
SMR s CC	300	0,578	0,292	0,034/0,258	1,37	[124]
ATR (O ₂)	300	0,520	0,297	0,031/0,266	1,36	[124]
ATR (vzduch)	300	0,474	0,297	0,030/0,267	1,31	[124]
SMR	751,2	0,916	0,145	0,041/0,104	1,10	[102]
SMR s CC (52 %)	751,2	1,275	0,200	n/a	1,52	[102]
SMR s CC (85 %)	751,2	1,615	0,305	n/a	2,13	[102]
ATR	751,2	1,307	0,090	0,038/0,052	1,11	[102]
ATR s CC (91 %)	751,2	1,842	0,109	n/a	1,5	[102]
ATR	137,5	1,519	0,275	0,097/0,177	1,67	[107]

SOFC

Při posuzování nákladů je potřeba rozlišovat mezi svazkem, který tvoří základ technologie, a kompletním systémem, zahrnujícím řídicí systém a výkonovou elektroniku. Výrobní náklady SOFC svazku jsou cca 4 000 €/kW_e, přičemž se předpokládá pokles pod 800 €/kW_e do roku 2030. Na úrovni celého systému se CAPEX pohybuje přibližně na úrovni 10 tis. €/kW_e. Do roku 2030 by CAPEX mohl dosáhnout 2 000 €/kW_e pro malé systémy (<5 kW_e), resp. až 3 500 €/kW_e pro velké systémy (51–500 kW_e) [125].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.8 Ekologické aspekty

Při procesu metanizace je CO₂ spotřebováváno v množství 2,74 kg/kg CH₄ [126]. Výroba syntetického metanu má tedy zápornou emisní bilanci. Průměrné emise z podzemních zásobníků plynu v EU se odhadují na 347 kg CH₄/mil. m³ skladovací kapacity [127].

Největším zdrojem emisí skleníkových plynů je proces zpětného získávání vodíku. Na základě literární rešerše byly zjišťovány environmentální parametry pro nejužívanější technologie získání vodíku, a to parní reformování (SMR) a autotermní reformování vodíku (ATR) (viz Tabulka 3.17). Přímé emise CO₂ se u technologického řetězce SMR pohybují přibližně od 8,65 do 11,00 kg/kg H₂. Rozšířením o technologii zachytávání CO₂ mohou poklesnout v závislosti na účinnosti zachytu na přibližně 2,70–6,35 kg/kg H₂. U technologického řetězce ATR byly zjištěny emise CO₂ ve výši 8,74–10,3 kg/kg H₂, se zachytáváním CO₂ pak okolo 1,30 kg/kg H₂. Na základě v literatuře uvedených dat mohou být emise CO₂ ekv. vyšší o přibližně 4,5–4,9 % u technologií bez zachytávání CO₂, resp. o 27,0–46,2 % u technologií se zachytáváním CO₂, než v případě emisí samotného CO₂.

TABULKA 3.17: ENVIRONMENTÁLNÍ PARAMETRY TECHNOLOGIÍ PRO ZPĚTNOU KONVERZI VODÍKU.

Technologie	Emise CO ₂ (kg/kg H ₂)	Emise CO ₂ ekv. (kg/kg H ₂)	Zdroj
SMR	8,65–10,15	n/a	[17]
SMR s CC	4,85–6,35	n/a	[17]
SMR	n/a	9,17	[102]
SMR s CC (52 %)	n/a	5,52	[102]
SMR s CC (85 %)	n/a	1,98	[102]
ATR	n/a	8,39	[102]
ATR s CC (91 %)	n/a	0,62	[102]
MA-ATR 25 MPa	1,31	n/a	[122]
MA-ATR 50 MPa	1,29	n/a	[122]
MA-ATR 100 MPa	1,30	n/a	[122]
SMR	8,82	n/a	[124]
SMR s CC	2,73	n/a	[124]
SMR s CC	3,15	n/a	[124]
ATR (O ₂)	9,39	n/a	[124]
ATR (vzduch)	9,38	n/a	[124]
SMR	11,00	11,50	[119]
SMR s CC	2,70	3,50	[119]
ATR	10,30	10,80	[119]
ATR s CC	1,30	1,90	[119]
SMR	9,37		[103]
ATR	8,74		[103]
SMR	9,36	11,89	[128]

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Kromě emisí CO_2 z odpadních plynů mohou ve výrobě vodíku z metanu vznikat také fugitivní emise skleníkových plynů z různých zdrojů, zejména z potrubního zařízení a armatur. Fugitivní emise skleníkových plynů však tvoří přibližně 0,05 % emisí skleníkových plynů (SMR technologie) z odpadních plynů, což naznačuje, že únik metanu ze závodu nepředstavuje vážný problém [129].

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.9 Strategická a bezpečnostní opatření

Metan je dle nařízení (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí (CLP) klasifikován jako plyn pod tlakem ve formě stlačeného plynu, což představuje varování podle kódu H280 – Obsahuje plyn pod tlakem; při zahřívání může vybuchnout. Zároveň jde o hořlavý plyn kategorie 1, což je nejvyšší stupeň hořlavosti, a je označen jako nebezpečný podle kódu H220 – Extrémně hořlavý plyn. Prevence se řídí podle kódu P210, kdy je nutné látku chránit před teplem, jiskrami, otevřeným ohněm a horkými povrchy. V blízkosti je také zakázáno kouřit. Podle kódu P377 se požár unikajícího plynu nehasí, pokud nelze bezpečně zastavit únik. Pokud to lze bezpečně, je nutné odstranit všechny možné zdroje zapálení [8]

Klasifikace podle normy NFPA 704 (tzv. ochranný diamant, Obrázek 3.17) definuje 4 oblasti rizik. Metanu jsou přiřazeny následující stupně rizik [130]:

- Zdravotní riziko – stupeň 2 – metan může způsobit dočasné zdravotní potíže nebo zbytková zranění, pokud je vdechován ve vyšších koncentracích (zejména v uzavřených prostorech).
- Hořlavost – stupeň 4 – metan snadno hoří, při běžných podmínkách se rychle nebo úplně odpaří a může se velmi rychle vznítit, jedná se tedy o vysoce hořlavou látku.
- Nestabilita – stupeň 0 – metan je za běžných podmínek stabilní, a to i při požáru – nejedná se o látku, která by byla sama o sobě reaktivní nebo explozivní.
- Zvláštní rizika – v případě metanu nejsou specifikována.



OBRÁZEK 3.17: OCHRANNÝ DIAMANT PODLE NORMY NFPA 704 PRO METAN [130].

Skládování plynů v plynné fázi (plynojemy) je popsáno technickými požadavky a podmínkami specifikovanými v TPG 205 01:2021 [131]. Tato technická pravidla plynárenství (TPG) rovněž odkazují na související technické normy a legislativní opatření.

Bezpečnost zařízení, osob a životního prostředí, zejména při manipulaci s metanem, je strategickou prioritou. Vzhledem k vysoké hořlavosti metanu a riziku úniku a exploze je nezbytné zavádět specifická preventivní a bezpečnostní opatření.

Provozovatel musí mít podle § 18 zákona č. 224/2015 Sb., o prevenci závažných havárií zpracovaný podrobný havarijní plán [132]. Tento plán musí definovat postupy pro případ úniku metanu, včetně postupu evakuace ohrožených zón, vytyčení bezpečnostních zón (dle ČSN EN IEC 60079-10-1 ED. 3 pro výbušné plynné atmosféry [133]) a koordinace zásahových jednotek za účelem snížení dopadu na zdraví a majetek.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Bezpečné skladování metanu vyžaduje, aby zásobníky byly umístěny v dobře větraných prostorech a byly vybaveny monitorovacími systémy pro detekci případného úniku plynu (ČSN EN 60079-29-1 ED.2 [134]). Tyto systémy musí být kontrolovány a pravidelně udržovány. Samotné skladovací nádoby musí být konstruovány pro odpovídající tlakové třídy, chráněny proti korozi a osazeny bezpečnostními ventily. Zásadní je také fyzické zabezpečení celého zařízení (např. oplocení, hlídané vstupy) k ochraně před neoprávněným přístupem. Kromě technických opatření je nutná pravidelná odborná příprava zaměstnanců. Školení pro práci a pro řešení mimořádných situací musí být realizováno dle zákona č. 262/2006 Sb., zákoníkem práce, a souvisejícími předpisy BOZP. Pouze takto vypracované postupy mohou efektivně předcházet potenciálním nebezpečím, chrání lidské zdraví a okolní prostředí [135; 136].

Při skladování je nutné dodržovat platné normy a legislativní předpisy v oblasti požární ochrany a zacházení s tlakovými nádobami. Základním předpisem je ČSN 07 8304 – Tlakové nádoby na plyny – Provozní pravidla [137], která stanovuje požadavky na zacházení, skladování a plnění tlakových nádob. Sklady tlakových nádob se rozlišují na otevřené a uzavřené, malé a velké, s odpovídajícími konstrukčními a bezpečnostními požadavky. Pro umístění nádob v objektech platí limity pro počty nádob a zákazy umístění do vybraných prostor (např. sklepy, únikové cesty). Tlakové nádoby musí být chráněny proti pádu, nárazům a sálavému teplu. Manipulace s nádobami vyžaduje oprávněné osoby.

Opatření při zpětné konverzi metanu cílí na technickou integritu a zahrnují důkladnou kontrolu a pravidelnou údržbu ventilových systémů. Tyto armatury by měly odpovídat požadavkům ČSN EN 13774 [138] a musí být vybaveny zpětnými klapkami pro prevenci zpětného toku. Odborné postupy, jako je řízení zpětných proudění v katalytických konvertorech, jsou klíčové pro manipulaci a minimalizaci únikových rizik [139]. Zároveň je důležité zajistit, aby například kapaliny, které by mohly s metanem nebezpečně reagovat, byly skladovány odděleně, a to na základě ČSN 65 0201:2003 [140]. Kontrola cirkulace plynu pomocí zpětných ventilů zamezuje reverzním tokům a snižuje možnost nebezpečných chemických reakcí [141]. Tato opatření, včetně použití ochranných systémů a postupů dle dostupných materiálů [142], jsou ve shodě s národními i mezinárodními normami (např. směrnice ATEX 1999/92/ES [143]) a chrání zdraví a majetek v provozních podmínkách.

V případě vzniku požáru je nutné, aby havarijní plány obsahovaly specializované hasicí prostředky a detailní aplikační postupy. Při požárech se obecně doporučuje nasazení inertních plynů (např. CO₂, dusík, argon) nebo práškových hasicích prostředků typu B/C [144]. Použití vody je z důvodu rizika rozptýlení plynu nevhodné. Zásahové postupy se musí opírat o zásady uvedené v metodikách MV-GŘ HZS ČR (2019) [145]. Zavedení těchto prvků je součástí komplexní strategie, zaměřené na efektivní prevenci a reakci na rizika spojená s únikem hořlavého metanu.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.10 Legislativní omezení

Provozovatelé zásobníků metanu musí dodržovat požadavky energetického zákona, dodržovat vyhlášky, technické předpisy a normy týkající se bezpečnosti zařízení a podléhají regulaci Energetického regulačního úřadu (ERÚ).

Zákon č. 458/2000 Sb., o podmínkách podnikání a o výkonu státní správy v energetických odvětvích a o změně některých zákonů (energetický zákon)

Provozovatel zásobníku plynu v ČR musí:

- Mít licenci k činnosti „skladování plynu“ (uděluje ERÚ),
- umožnit přístup třetích stran ke kapacitě (TPA –Third Party Acces),
- dodržovat pravidla hospodářské soutěže a regulace cen,
- podávat pravidelná hlášení ERÚ a MPO.

Zákonem č. 176/2022 Sb. reagovala v roce 2022 Česká republika na energetickou krizi a tímto zákonem byl Energetický zákon doplněn:

- **Bezpečnostní standard dodávek plynu** – povinnost obchodníků se zajištěním plynu pro koncové zákazníky rezervovat a využívat skladovací kapacitu. Pokud rezervovanou kapacitu nevyužijí, zásobník mohou nabídnout jiným zájemcům.
- **Posílení kontroly využití kapacity zásobníků** – nová pravidla pro monitorování a povinnosti informování ERÚ a MPO o naplněnosti zásobníků.
- **Pravidla trhu s plynem** – zavedení nových povinností ohledně obchodování s kapacitou a možnosti jejího zpětného uvolnění (úprava vyhlášky č. 349/2015 Sb., o pravidlech trhu s plynem).

Vyhláška č. 349/2015 Sb., o pravidlech trhu s plynem

- Pravidla pro rezervace kapacity, obchodování a převody plynu v zásobníku.
- Transparentní přidělování kapacit účastníkům trhu.
- Informační povinnosti vůči operátorovi trhu s elektřinou (OTE) a ERÚ.

Vyhláška č. 344/2012 Sb., o stavu nouze v plynárenství a o způsobu zajištění bezpečnostního standardu dodávky plynu

- Povinnost udržovat minimální množství plynu v zásobnících (bezpečnostní standard dodávek).
- Pravidelný reporting o stavu naplněnosti zásobníků.
- Opatření při rozdílu mezi skutečným a požadovaným množstvím.

Nařízení vlády č. 191/2022 Sb., o vyhrazených technických plynových zařízeních

- Řeší technologická zařízení zásobníku (bezpečnost, revize, obsluha).

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Vyhláška č. 545/2006 Sb., o kvalitě dodávek plynu a souvisejících služeb v plynárenství

- Řeší kvalitu plynu, který je do zásobníků buď vtlačén, nebo těžen.

Zákon č. 44/1988 Sb., zákon o ochraně a využití nerostného bohatství (horní zákon)

- K využití podzemního prostoru pro ukládání látek a plynů je nutné povolení státu.
- Podzemní zásobník se obvykle zřizuje v rámci dřívějšího dobývacího prostoru, kde se těžila ropy/plyn → povolení uděluje příslušný obvodní báňský úřad.
- Provoz zásobníku je činnost prováděna hornickým způsobem (vrtání, těsnění atd.) → podléhá doзору báňské správy (kontrola technického stavu, bezpečnosti a havarijních plánů).
- Provozovatel zásobníku odpovídá za škody způsobené provozem podzemního prostoru (např. propadání terénu).

Klíčovým právním předpisem pro regulaci emisí metanu v energetice je nařízení EU 2024/1787, ze kterého vychází návrh zákona České republiky o některých pravidlech pro snižování emisí metanu v odvětví energetiky [146]. Navrhovaný zákon navazuje na toto nařízení a překládá jeho požadavky do českého právního rámce, zejména v oblastech:

- **Vykazování emisí metanu** – provozovatelé a podniky v oblasti podzemního skladování plynu podávají výkaz obsahující kvantifikaci emisí metanu na obvodní báňské úřady. Provozovatelé v oblasti přepravy a distribuce plynu a zařízení LNG vykazují na Státní energetickou inspekci (SEI).
- **Program LDAR** (zjišťování úniků a oprav netěsností) – LDAR programy předkládají provozovatelé podzemních zásobníků báňským úřadům nebo SEI. Každý provozovatel musí podávat souhrnnou roční zprávu o provedených kontrolách LDAR.
- **Omezení vypouštění a flérování** – provozovatelé musí připravit harmonogram zavádění opatření proti rutinnímu vypouštění a flérování a předložit jej příslušnému orgánu (báňský úřad nebo SEI). Všechny případy vypouštění a flérování se oznamují dozorovému orgánu.
- **Přestupků a sankcí** – návrh zákona přesně stanovuje jednání, která jsou porušením nařízení EU 2024/1787, a taktéž stanovuje výši pokut, odstupňovaných podle závažnosti.
- **Výkonu státní správy**

V České republice existují i další legislativní omezení, která na provoz zásobníků dopadají nepřímo.

Složkové zákony životního prostředí:

- Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší.
- Zákon č. 254/2001 Sb., vodní zákon.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech.
- Zákon č. 114/1992 Sb., o ochraně přírody a krajiny.

Zákony týkající se bezpečnosti práce:

- Zákon č. 133/1985 Sb., o požární ochraně.
- Zákon č. 224/2015 Sb., o prevenci závažných havárií.

Evropské předpisy o bezpečnosti dodávek plynu:

- Nařízení (EU) 2017/1938 o opatřeních k zajištění bezpečnosti dodávek zemního plynu – zásobníky plynu v ČR jsou považovány za součást kritické infrastruktury a jejich kapacita se započítává do plnění evropského standardu N-1.
- Nařízení (EU) 2022/1032 – tzv. Gas Storage Regulation (o povinnosti naplnění zásobníků plynu před zimou).
- Členské státy musí zajistit, aby k 1. listopadu každého roku byla naplněnost zásobníků 90 % (je stanoven i harmonogram naplňování).
- Pokud stát nemá zásobníky, musí mít přístup do zásobníků v sousedních zemích.
- Členské státy pravidelně hlásí úroveň naplnění Evropské komisi a ACER (Agentura pro spolupráci energetických regulátorů).
- ČR implementovala tento předpis novelou energetického zákona č. 176/2022 Sb., která ukládá dodavatelům povinnost rezervovat a využívat kapacitu zásobníků.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.11 Technická a technologická omezení

3.11.1 Normy, technická doporučení

ČSN EN 1918-1 Zařízení pro zásobování plynem – Podzemní zásobníky plynu – část 1: Doporučení pro zásobníky v kolektorech.

ČSN EN 1918-2 Zařízení pro zásobování plynem – Podzemní zásobníky plynu – část 2: Doporučení pro zásobníky v ropných a plynových ložiscích.

ČSN EN 1918-3 Zařízení pro zásobování plynem – Podzemní zásobníky plynu – Část 3: Doporučení pro zásobníky ve vyloužených solných kavernách.

ČSN EN 1918-4 Zařízení pro zásobování plynem – Podzemní zásobníky plynu – Část 4: Doporučení pro zásobníky v horninových kavernách.

ČSN EN 1918-5 Zařízení pro zásobování plynem – Podzemní zásobníky plynu – Část 5: Doporučení pro povrchová zařízení.

ČSN 75 6415 Plynové hospodářství čistíren odpadních vod.

ČSN ISO 14687 Kvalita vodíkového paliva – Specifikace produktu.

TPG 201 01– Plynová zařízení na podzemních zásobnících plynu.

TPG 205 01 – Zařízení pro skladování plynů v plynné fázi (plynojemy).

TPG 605 02 – Regulační stanice, regulační zařízení.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

3.12 Shrnutí

Metod uskladnění metanu je dostatečné množství a volba efektivního způsobu závisí na předpokládaném objemu uskladňovaného plynu a časovém horizontu uskladnění. Pro zpětnou konverzi metanu na vodík existují technologie pro kontinuální zpracování větších objemů vstupní suroviny (SMR, ATR, případně vybavených technologií zachytávání CO₂), které se nacházejí na nejvyšších úrovních technologické připravenosti (TRL 7–9), pro přerušované zpracování velkých i menších objemů (eSMR) s TRL 4–6 nebo pro menší a střední objemy škálovatelné modulární technologie palivových článků (SOFC) s vysokou úrovní TRL 7–9.

Z pohledu energetické náročnosti je největší spotřeba v technologickém řetězci s parním reformováním (SMR), a to téměř 20 kWh/kg vodíku. Při zahrnutí technologie pro zachytávání CO₂ může spotřeba překročit 23 kWh/kg vodíku. Elektrifikační proces reformování (eSMR) lze spotřebu reaktoru snížit na cca 0,11–0,43 kWh/kg vodíku v závislosti na principu ohřevu (odporový, indukční, mikrovlnný). Technologie autotermního reformování (ATR) má energetickou náročnost mezi konvenčním SMR a eSMR. Pohybuje se přibližně v rozmezí 1,33–4,01 kWh/kg vodíku. Při rozšíření o technologii zachytu CO₂ může spotřeba procesu narůst až 1,5násobně.

Z pohledu ekonomické náročnosti jsou analyzované technologie víceméně rovnocenné. Výsledné vyrovnané náklady na výrobu vodíku (LCOH) se pohybují v rozmezí 0,96–1,67 €/kg pro konvenční technologie bez zachytu CO₂, resp. ve výši 1,37–2,13 v případě zachytu CO₂. U inovativní technologie eSMR je k dispozici málo údajů, ale LCOH se může pohybovat přibližně ve výši 1,38 €/kg. Palivové články SOFC byly dosud využívány primárně pro účely výroby elektřiny, proto nejsou dostupné informace o nákladech vztažených na vyrobené množství vodíku. Na úrovni celého systému palivových článků (včetně řídicích systémů a výkonové elektroniky) se CAPEX pohybuje na úrovni cca 10 tis. €/kW_e. Do roku 2030 by CAPEX mohl klesnout na 2 000 €/kW_e pro malé systémy (<5 kW_e), resp. až 3 500 €/kW_e pro velké systémy (51–500 kW_e).

Při metanizaci se CO₂ spotřebovává, a to v množství 2,74 kg/kg metanu. Výroba syntetického metanu má tedy zápornou bilanci.

Průměrné emise z podzemních zásobníků plynu v EU se odhadují na 347 kg CH₄/mil. m³ skladovací kapacity [127].

Největší zdroj emisí skleníkových plynů představuje proces zpětného získávání vodíku. Přímé emise CO₂ se u nejpoužívanějších technologií (SMR, ATR) pohybují přibližně od 8,65 do 11,00 kg/kg H₂, resp. v rozmezí 8,74–10,3 kg/kg H₂. Rozšířením o technologii zachytávání CO₂ mohou poklesnout v závislosti na účinnosti zachytu na přibližně 2,70–

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

6,35 kg/kg H₂, u ATR okolo 1,30 kg/kg H₂. Emise CO₂ ekv. mohou být vyšší o přibližně 4,5–4,9 % u technologií bez zachytávání CO₂, resp. o 27,0–46,2 % u technologií se zachytáváním CO₂.

Z časového hlediska jsou pro krátkodobý horizont uskladnění (dny, týdny) nejvhodnější nízkotlaké membránové plynojemy a svazky vysokotlakých tlakových nádob. Pro sezónní uskladnění nízkotlaké plynojemy a tlakové plynojemy. Podzemní zásobníky plynu jsou vhodné především pro dlouhodobé skladování.

Z hlediska kapacit jsou pro výrobu metanu v ostrovních řešeních vhodné menší katalytické reaktory v kontejnerovém provedení, nebo elektrolyzéry SOEC. Obě technologie je možné škálovat i pro použití na krajské úrovni. Případně lze vyrábět v konvenčním průmyslovém katalytickém reaktoru dimenzovaném pro menší objemy produkce. Průmyslové reaktory pro velké objemy produkce jsou pak vhodné pro národní, případně mezinárodní úroveň.

Pro uskladnění na úrovni ostrovních řešení jsou vhodné zejména nízkotlaké membránové plynojemy a svazky vysokotlakých tlakových nádob. Na krajské úrovni nízkotlaké plynojemy a tlakové plynojemy. Ty jsou spolu s podzemními zásobníky vhodné i pro skladování na národní úrovni. V mezinárodním měřítku se jeví jako nejvhodnější podzemní zásobníky.

U zpětné konverze metanu na vodík jsou v ostrovním měřítku nejvíce vhodné menší technologie SMR v kontejnerovém provedení a palivové články SOFC, na krajské úrovni technologie eSMR dimenzované pro menší objemy produkce. Na národní a mezinárodní úrovni, kde se již očekává kontinuální provoz, jsou vhodné kromě eSMR také konvenční technologie SMR a ATR.

Z provedené analýzy je zřejmé, že využití metanu pro uskladnění vodíku bude vyžadovat vybudování nových technologických celků pro zpětné získání vodíku, včetně případného dočištění na kvalitu potřebnou pro PEM palivové články. Společnosti dodávající technologické celky pro reformování metanu a dočištění vodíku jsou na tuzemském trhu zastoupeny.

Z předložené studie vyplývá, že uskladnění vodíku prostřednictvím metanu představuje technologicky i systémově velmi komplexní přístup, který kombinuje výhody vysokokapacitního skladování s nutností následné energeticky a emisně náročné zpětné konverze. Vhodnost tohoto řešení je silně závislá na měřítku provozu, časovém horizontu akumulace a dostupnosti technologií pro efektivní reformování a čištění vodíku. Pro přehledné zhodnocení této mnohohrstevnaté problematiky a identifikaci klíčových interních i externích faktorů ovlivňujících reálné uplatnění tohoto konceptu je dále využita SWOT analýza (Obrázek 3.18). Ta umožňuje strukturovaně posoudit silné a slabé stránky uskladnění vodíku v metanu a současně vymezit hlavní příležitosti a rizika spojená s jeho implementací na ostrovní, regionální i národní úrovni.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Kompatibilita s existující infrastrukturou: Lze využít stávající plynovody a zásobníky pro zemní plyn. Vysoká energetická hustota: Objemová energetická hustota stlačeného metanu (20 MPa) je větší než u vodíku přibližně 1,6krát (70 MPa), resp. 2,7krát (35 MPa). Chemická stabilita: Viz přeprava. Technologická připravenost: TRL 9 pro skladování, TRL 6–9 pro zpětnou konverzi na vodík. Možnost dlouhodobého skladování: Vhodný pro sezónní akumulaci energie.	Energetická náročnost: Zpětná konverze na vodík vyžaduje značné množství energie a zvýšený tlak. Emise CO₂ při zpětné konverzi: Reforming metanu na vodík produkuje CO₂ (nutnost zachytávání). Vyšší náklady na výrobu: Viz přeprava. Bezpečnostní rizika: Viz přeprava. Čistota pro využití v dopravě: Pro využití zpětně konvertovaného vodíku v palivových článcích bude potřeba dočištění.
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Integrace se stávající infrastrukturou: Syntetický metan může být v přechodovém období využíván společně s fosilním metanem. Využití CO₂: Pro výrobu syntetického metanu může být využito CO₂ z jiných průmyslových procesů. Resilience: Syntetický metan může být vytvářen z lokálních zdrojů bez závislosti na dodavatelích fosilních paliv. Chemická čistota: Syntetický metan obsahuje menší množství příměsí než zemní plyn, což může být výhodou např. pro chemický průmysl.	Legislativní a regulační omezení: Přísné požadavky na licence, reporting a LDAR programy, omezení vypouštění a flérování; povinnost dodržovat bezpečnostní standardy a pravidla trhu; riziko sankcí za porušení předpisů. Konkurence jiných forem ukládání energie: Přímé využití vodíku, baterie, jiná syntetická paliva... Metanové úniky: Viz přeprava.

OBRÁZEK 3.18: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ METANU JAKO NOSIČE VODÍKU.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Použité zkratky

Zkratka	Název
ACER	Agentura pro spolupráci energetických regulátorů
ADR	Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí
ATEX	Výbušné atmosféry
ATR	Autotermní reformování
BOZP	Bezpečnost a ochrana zdraví při práci
CAPEX	Kapitálové výdaje
CC	Zachytávání uhlíku (CO ₂)
CCS	Zachytávání a ukládání uhlíku
CCUS	Zachytávání, využití a ukládání uhlíku
CF	Kubická stopa (jednotka objemu)
CIVOP	Centrum informací a vzdělávání ochrany práce
CLP	Klasifikace, označování a balení
CNG	Stlačený zemní plyn
ČR	Česká republika
ČSN	Česká technická norma
EN	Evropská norma
ERÚ	Energetický regulační úřad
eSMR	Elektrifikované parní reformování metanu
EU	Evropská unie
FVE	Fotovoltaická elektrárna
GHR	Plynem vyhřívaný reformér
HZS	Hasičský záchranný sbor
ISO/TR	Mezinárodní organizace pro normalizaci/Technická zpráva
JE	Jaderná elektrárna
LCOH	Vyrovnané náklady na výrobu vodíku
LDAR	Zjišťování úniků a opravy netěsností
LNG	Zkapalněný zemní plyn
MA-ATR	Membránově asistované parní reformování metanu
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu
MS	Membránová separace
MV-GŘ	Ministerstvo vnitra – Generální ředitelství
NFPA	Národní asociace požární ochrany
OPEX	Provozní náklady
OTE	Operátor trhu s elektřinou
PEM	Protonově výměnná membrána
PEMFC	Palivový článek s polymerní membránou
PS	Přepravní soustava
PSA	Adsorpce za měnícího se tlaku
psi	Jednotka tlaku
PVC	Polyvinylchlorid

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Zkratka	Název
PZP	Podzemní zásobník plynu
RON	Oktanové číslo stanovené výzkumnou metodou
SEI	Státní energetická inspekce
SMR	Parní reformování metanu
SOEC	Elektrolyzér s pevným oxidem
SOFC	Palivový článek s pevným oxidem
SSO	Provozovatel zásobníku plynu
TPA	Přístup třetích stran
TPG	Technická pravidla v oboru plynových zařízení
TRL	Úroveň technologické připravenosti
VČS	Vodíková čerpací stanice
VPSA	Vakuová adsorpce za měnícího se tlaku
WGS	Reakce vodního plynu
YZS	Cermet zirkonia stabilizovaného niklem/yttriem
ZP	Zemní plyn

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] MATĚJOVSKÝ, Vladimír. *Automobilová paliva*. Grada, 2004. ISBN 978-80-247-6240-1.
- [2] ŠPIČKA, Libor; POLANSKÝ, Petr; POUL, Adam; PŘIKRYL, Vojtěch; VAHALÍK, Bronislav et al. *Syntetická paliva pro dopravu*. Online. Brno: Centrum dopravního výzkumu, 2024. ISBN 978-80-88655-31-2. Dostupné z: <https://shopcdv.cz/products/synteticka-paliva-pro-dopravu>.
- [3] KUBESH, John; KING, Steven R. a LISS, William E. Effect of Gas Composition on Octane Number of Natural Gas Fuels. Online. In: *SAE Technical Paper Series*. 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States: SAE International, 1992. ISSN 0148-7191. Dostupné z: <https://doi.org/10.4271/922359>.
- [4] ISO/TR 22302, *Natural gas — Calculation of methane number*. Geneva: International Organization for Standardization, 2014.
- [5] ČSN 656514, *Motorová paliva – Bioplyn pro zážehové motory – Technické požadavky a metody zkoušení*. Česká agentura pro standardizaci, 2007.
- [6] POURSADEGH, Farzad; BREAR, Michael; HAYWARD, Barnaby a YANG, Yi. Autoignition, knock, detonation and the octane rating of hydrogen. Online. *Fuel*. 2023, vol. 332, s. 126201. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126201>.
- [7] CHRYSALIS SCIENTIFIC TECHNOLOGIES. *Lower and Upper Explosive Limits for Flammable Gases and Vapors (LEL/UEL)*. Online. In: CHRYSALIS SCIENTIFIC TECHNOLOGIES. Chrysalis Scientific Technologies – Gas Reference Information. C2006 – 2019. Dostupné z: <https://www.chrysalisscientific.com/pg443-Lower-LEL-Upper-UEL-Explosive-Limits.pdf>.
- [8] SIAD. *Bezpečnostní list: Methan*. Online. 2015. Dostupné z: <https://www.siad.com/documents/261220/0/methan.pdf/cc489a97-bd9c-f386-77e0-452f122b38b6>.
- [9] MAO, Zugang a SINNOTT, Susan B. Separation of Organic Molecular Mixtures in Carbon Nanotubes and Bundles: Molecular Dynamics Simulations. Online. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, vol. 105, no. 29, s. 6916-6924. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp0103272>.
- [10] KANEZASHI, Masakoto a TSURU, Toshinori. Gas Permeation Properties of Helium, Hydrogen, and Polar Molecules Through Microporous Silica Membranes at High Temperatures. Online. In: *Membrane Science and Technology*. Elsevier, 2011, s. 117-136. ISBN 9780444537287. ISSN 0927-5193. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53728-7.00006-9>.
- [11] IEA. *Gas Market Report, Q2-2023*. Online. International Energy Agency, 2023. Dostupné z: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/6f2f0dcc-72af-4c01-bcc7-fbfe690ab521/GasMarketReportQ22023.pdf>.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [12] RÖNSCH, Stefan; SCHNEIDER, Jens; MATTHISCHKE, Steffi; SCHLÜTER, Michael; GÖTZ, Manuel et al. Review on methanation – From fundamentals to current projects. Online. *Fuel*. 2016, vol. 166, s. 276-296. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- [13] DEIANA, Paolo; COLELLI, Leonardo; BASSANO, Claudia; DE PRA, Yuri; TESTA, Giovanni et al. Power to Gas Pilot Plant for CO₂ Methanation with a Ni-Based Catalyst. Online. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2025, vol. 64, no. 7, s. 3886-3901. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c03289>.
- [14] WANG, Ligang; PÉREZ-FORTES, Mar; MADI, Hossein; DIETHELM, Stefan; HERLE, Jan Van et al. Optimal design of solid-oxide electrolyzer based power-to-methane systems: A comprehensive comparison between steam electrolysis and co-electrolysis. Online. *Applied Energy*. 2018, vol. 211, s. 1060-1079. ISSN 0306-2619. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.050>.
- [15] WELCH, Alex J.; DIGDAYA, Ibadillah A.; KENT, Ron; GHOUASSIAN, Paul; ATWATER, Harry A. et al. Comparative Technoeconomic Analysis of Renewable Generation of Methane Using Sunlight, Water, and Carbon Dioxide. Online. *ACS Energy Letters*. 2021, s. 1540-1549. ISSN 2380-8195. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c00174>.
- [16] PINSKY, Roxanne; SABHARWALL, Piyush; HARTVIGSEN, Jeremy a O'BRIEN, James. Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems. Online. *Progress in Nuclear Energy*. 2020, vol. 123, s. 103317. ISSN 0149-1970. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103317>.
- [17] MEHMOOD, Hafsa; AKBAR, Haseeb; NILSALAB, Pariyapat a GHEEWALA, Shabbir H. Exploring the spectrum: an environmental examination of hydrogen's diverse colors. Online. *Energy Advances*. 2025, vol. 4, no. 2, s. 224-238. ISSN 2753-1457. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/d4ya00570h>.
- [18] HART, David; HOWES, Jo; LEHNER, Franz; DODDS, Paul E.; HUGHES, Nick et al. *Scenarios for deployment of hydrogen in contributing to meeting carbon budgets and the 2050 target*. Online. London: E4tech, 2015. Dostupné z: <https://www.theccc.org.uk/wp-content/uploads/2015/11/E4tech-for-CCC-Scenarios-for-deployment-of-hydrogen-in-contributing-to-meeting-carbon-budgets.pdf>.
- [19] WILKINSON, Julian; MAYS, Tim a MCMANUS, Marcelle. Review and meta-analysis of recent life cycle assessments of hydrogen production. Online. *Cleaner Environmental Systems*. 2023, vol. 9, s. 100116. ISSN 2666-7894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2023.100116>.
- [20] ERETECH. *Technology*. Online. EReTech – EU project Electrified Reactor Technology. C2025. Dostupné z: <https://www.eretech.eu/technology/>.
- [21] BALAC, Silvian; WILSON, Matt; O'SULLIVAN, Conor; LEGUIJT, Cor; BEEFTINK, Mart et al. *Low-Carbon Hydrogen from Natural Gas: Global Roadmap*. Online. Cheltenham: IEA,

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

2022. Dostupné z: <https://ieaghg.org/publications/low-carbon-hydrogen-from-natural-gas-global-roadmap/>.
- [22] CORIGLIANO, Orlando; PAGNOTTA, Leonardo a FRAGIACOMO, Petronilla. On the Technology of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Energy Systems for Stationary Power Generation: A Review. Online. *Sustainability*. 2022, vol. 14, no. 22, s. 15276. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su142215276>.
- [23] BUTLER, Dave et al. *Evaluation of Solid Oxide Fuel Cells for Combined Heat and Power at a SAGD Facility*. Online. Jacobs Consultancy, 2014. Dostupné z: <https://albertainnovates.ca/wp-content/uploads/2022/04/CCPC-E28093-ECM-Evaluation-Study-Report.pdf>.
- [24] BIANCHI, Fiammetta Rita a BOSIO, Barbara. Operating Principles, Performance and Technology Readiness Level of Reversible Solid Oxide Cells. Online. *Sustainability*. 2021, vol. 13, no. 9, s. 4777. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su13094777>.
- [25] INSTITUTE OF MARITIME ENERGY SYSTEMS. *Nautical Solid Oxide Fuel Cells: Testing and Demonstration*. Online. DLR Portal. C2025. Dostupné z: <https://www.dlr.de/en/ms/about-us/departments/departments-eks/helenus>.
- [26] MOTOLA, Vincenzo; BUFFI, Marco; SCARLAT, Nicolae; HURTIG, Oliver; GEORGAKAKI, Alikí et al. *RENEWABLE FUELS OF NON-BIOLOGICAL ORIGIN IN THE EUROPEAN UNION*. Online. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2023. ISBN 978-92-68-08436-6. Dostupné z: <https://doi.org/10.2760/998267>.
- [27] MARTINEZ CASTILLA, Guillermo; TUMARA, Drazen; MOUNTRAKI, Aikaterini; LETOUT, Simon; JAXA-ROZEN, Marc et al. *Clean Energy Technology Observatory: Carbon Capture, Utilisation and Storage in the European Union - 2024*. Online. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2024. ISBN 978-92-68-20962-2. Dostupné z: <https://doi.org/10.2760/0287566>.
- [28] RUSSELL, Thomas. *The History of the Gasholder*. Online. In: IGEM Gasholder Conference. 2014. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/268447895>.
- [29] WIKIMEDIA FOUNDATION. *Gas holder*. Online. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, C2025b. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Gas_holder.
- [30] LEFFER. *Leffer waterless gasholder: System MAN*. Online. 2013. Dostupné z: [https://www.leffer.de/upload/Gasholder_construction_catalogue\(1\).pdf](https://www.leffer.de/upload/Gasholder_construction_catalogue(1).pdf).
- [31] STURT, Brian. *Low-pressure gas storage*. Online. Greater London Industrial Archaeology Society. 2022. Dostupné z: <http://www.glias.org.uk/journals/2-b.pdf>.
- [32] BERGER, Barbara. *The Gasholder – Shaped by its Function. The Italian example*. Online. In: 5th International Congress on Construction History. 2015. Dostupné z:

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- https://repository.dszv.it/servlets/MCRFileNodeServlet/dszv_derivate_00000015/5ICCH_BB_gasholder_article.pdf.
- [33] VIDIGAL, Caio Henrique; DIAS, Rogélio a DE MELO, José Roberto. Reforma e melhorias no gasômetro tipo Klonne da ArcelorMittal Tubarão. Online. In: *32° Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 26° Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais*. Salvador, 2011. Dostupné z: <https://abmproceedings.com.br/en/article/reforma-e-melhorias-no-gasmetro-tipo-klonne-da-arcelormittal-tubaro>.
- [34] WIKIMEDIA FOUNDATION. *Dry-seal Wiggins gasholder*. Online. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, C2025a. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Dry-seal_Wiggins_gasholder.
- [35] K&K TECHNOLOGY. *Plynojemy Sattler*. Online. B.r. Dostupné z: http://kk-technology.cz/useruploads/files/BPS_Plynojemy_SATTLER_4str.pdf.
- [36] WALKER PROCESS EQUIPMENT. *Double Membrane Gas Holder*. Online. B.r. Dostupné z: <https://www.walker-process.com/pdf/TB6258.5.pdf>.
- [37] IPS. *Spherical pressure vessels design and maintenance tips*. Online. Design and Maintenance of Spherical Pressure Vessels – Petro structure company. C2025. Dostupné z: <https://petrostructure.com/en/blog/spherical-pressure-vessel-design-tips/>.
- [38] NOVÁK, Rudolf. *Tlakové plynojemy*. Online. TLAKinfo. 2007. Dostupné z: <https://www.tlakinfor.com/t.py?t=2&i=1527&h=104>.
- [39] GEI CONSULTANTS. *East Hampton Hortonsphere Site*. Online. New York, 2013. Dostupné z: https://extapps.dec.ny.gov/data/DecDocs/152213/Report.HW.152213.2013-10-28.Construction_Completion_Report.pdf.
- [40] AST. *Compressed Natural Gas CNG Storage Options [Ultimate Guide]*. Online. AST Metal forming company. C2025. Dostupné z: <https://astforgetech.com/compressed-natural-gas-cng-storage-options-ultimate-guide/>.
- [41] FIBA TECHNOLOGIES. *ASME Ground Storage*. Online. Littleton, 2016. Dostupné z: <https://www.fibatech.com/wp-content/uploads/2018/02/ASME-Tubes.pdf>.
- [42] FIBA TECHNOLOGIES. *An Overview of CNG Storage Options*. Online. Gas containment equipment and services – FIBA Technologies. 2018. Dostupné z: <https://www.fibatech.com/cng-storage/>.
- [43] CNGCENTER. *CNG Storage: CNG Vessels, CNG Spheres*. Online. CNG fueling stations. C2025a. Dostupné z: <https://cngcenter.com/cng-storage-cng-vessels-cng-spheres/>.
- [44] CNGCENTER. *CNG Storage Spheres*. Online. CNG fueling stations. C2025b. Dostupné z: <https://cngcenter.com/cng-equipment/cng-storage-spheres/>.
- [45] CYLINDERS HOLDING. *Tlakové aplikace – svazky*. Online. Tlakové aplikace – svazky – Cylinders e-shop. C2025. Dostupné z: <https://www.cylinders-eshop.cz/tlakove-aplikace-svazky/>.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [46] HROZEK, Dian. *Zásobníky plynu v České republice*. Online. In: Oenergetice.cz. 2022. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/plyn/zasobniky-plynu-v-cr>.
- [47] MUZEUM NAFTOVÉHO DOBÝVÁNÍ A GEOLOGIE. *Lokality*. Online. Muzeum ropy, Hodonín. B.r.(a) Dostupné z: <https://muzeumropy.cz/toulky/>.
- [48] NET4GAS. *Desetiletý plán rozvoje přepravní soustavy 2025–2034*. Online. 2024. Dostupné z: https://www.net4gas.cz/files/rozvojove-plany/ntyndp25-34_cz_241206schvalen.pdf.
- [49] UPOL. *Podzemní zásobník plynu*. Online. Lexikon tvarů reliéfu České republiky. C2010. Dostupné z: https://geography.upol.cz/soubory/studium/e-ucebnice/Smolova-2010/lexikon/antropogenni/prumyslove/podzemni_zasobnik_plynu.html.
- [50] GAS STORAGE CZ. *Naše podzemní zásobníky plynu*. Online. Gas Storage. C2025. Dostupné z: <https://www.czgs.cz/o-nas/nase-zasobniky>.
- [51] MPO. *Vláda schválila nákup plynových zásobníků. V zimě pokryjí až 45 procent spotřeby plynu*. Online. Ministerstvo průmyslu a obchodu. 2023. Dostupné z: <https://mpo.gov.cz/cz/rozcestnik/pro-media/tiskove-zpravy/vlada-schvalila-nakup-plynovych-zasobniku--v-zime-pokryji-az-45-procent-spotreby-plynu--276406/>.
- [52] KOLAVENNU, Panini K.; John C. TELOTTE a Srinivas PALANKI. Design of a Fuel Cell Power System for Automotive Applications. Online. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2006, 4(1). ISSN 1542-6580. Dostupné z: <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1310>.
- [53] VAN BIERST, L.; GODJEVAC, M.; VISSER, K. a ARAVIND, P.V. A review of fuel cell systems for maritime applications. Online. *Journal of Power Sources*. 2016, vol. 327, s. 345-364. ISSN 0378-7753. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.007>.
- [54] DAGLE, Robert A.; KARIM, Ayman; LI, Guosheng; SU, Yu a KING, David L. Syngas Conditioning. Online. In: *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. Elsevier, 2011, s. 361-408. ISBN 9780444535634. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53563-4.10012-4>.
- [55] WAGMAN, Donald D.; KILPATRICK, John E.; TAYLOR, William J.; PITZER, Kenneth S. a ROSSINI, Frederick D. Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, and CH₄. Online. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1945, č. 34, s. 143-161. Dostupné z: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/34/jresv34n2p143_A1b.pdf.
- [56] IULIANELLI, Adolfo; LIGUORI, Simona; WILCOX, Jennifer a BASILE, Angelo. Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review. Online. *Catalysis Reviews*. 2016, vol. 58, no. 1, s. 1-35. ISSN 0161-4940. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01614940.2015.1099882>.
- [57] VŠCHT. *Vodík: vlastnosti, výroba a využití*. Online. VŠCHT – nadhernl. 2021. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~nadhernl/projektIV/vodik.html>.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [58] DOE. *Hydrogen Production: Natural Gas Reforming*. Online. U.S. Department of Energy. C2025. Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming#:~:text=In%20steam%2Dmethane%20reforming%2C%20methane,for%20the%20reaction%20to%20proceed>.
- [59] JABER, O.; NATERER, G.F. a DINCER, I. Natural gas usage as a heat source for integrated SMR and thermochemical hydrogen production technologies. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, vol. 35, no. 16, s. 8569-8579. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.116>.
- [60] KARIBE, Houda; SAIR, Said; FAIK, Abdessamad a AIT OUSALEH, Hanane. Electrified steam methane reforming: A review of heating technologies, challenges, and prospects. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2025, vol. 133, s. 200-213. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.04.475>.
- [61] ALMIND, Mads Radmer; VENDELBO, Søren Bastholm; HANSEN, Mikkel Foug; VINUM, Morten Gotthold; FRANDSEN, Cathrine et al. Improving performance of induction-heated steam methane reforming. Online. *Catalysis Today*. 2020, vol. 342, s. 13-20. ISSN 0920-5861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.005>.
- [62] ZHENG, Lei; AMBROSETTI, Matteo a TRONCONI, Enrico. Joule-Heated Catalytic Reactors toward Decarbonization and Process Intensification: A Review. Online. *ACS Engineering Au*. 2023a, vol. 4, no. 1, s. 4-21. ISSN 2694-2488. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.3c00045>.
- [63] FROM, Thomas N.; PARTOON, Behzad; RAUTENBACH, Marené; ØSTBERG, Martin; BENTIEN, Anders et al. Electrified steam methane reforming of biogas for sustainable syngas manufacturing and next-generation of plant design: A pilot plant study. Online. *Chemical Engineering Journal*. 2024, vol. 479, s. 147205. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147205>.
- [64] STANKIEWICZ, Andrzej I. a NIGAR, Hakan. Beyond electrolysis: old challenges and new concepts of electricity-driven chemical reactors. Online. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2020, vol. 5, no. 6, s. 1005-1016. ISSN 2058-9883. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/d0re00116c>.
- [65] ZHENG, Lei; AMBROSETTI, Matteo; ZAIO, Francesca; BERETTA, Alessandra; GROPP, Gianpiero et al. Direct electrification of Rh/Al₂O₃ washcoated SiSiC foams for methane steam reforming: An experimental and modelling study. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023b, vol. 48, no. 39, s. 14681-14696. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.346>.
- [66] DINCER, Ibrahim. 1.7 Energy and Exergy Efficiencies. Online. In: *Comprehensive Energy Systems*. Elsevier, 2018, s. 265-339. ISBN 9780128149256. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809597-3.00123-1>.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [67] AMINI, Ahmadreza; LATIFI, Mohammad a CHAOUKI, Jamal. Electrification of materials processing via microwave irradiation: A review of mechanism and applications. Online. *Applied Thermal Engineering*. 2021, vol. 193, s. 117003. ISSN 1359-4311. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117003>.
- [68] MELONI, Eugenio; MARTINO, Marco a PALMA, Vincenzo. Microwave assisted steam reforming in a high efficiency catalytic reactor. Online. *Renewable Energy*. 2022, vol. 197, s. 893-901. ISSN 0960-1481. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.07.157>.
- [69] DE CATA, Daniela; MAZZEO, Leone; PIEMONTE, Vincenzo a GIACONIA, Alberto. Electrified steam methane reforming as efficient pathway for sustainable hydrogen production and industrial decarbonization: A critical review. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2025, vol. 105, s. 31-44. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.202>.
- [70] WIELAND, Stefan; Frank BAUMANN a Karl A. STARZ. New Powerful Catalysts for Autothermal Reforming of Hydrocarbons and Water-Gas Shift Reaction for On-board Hydrogen Generation in Automotive PEMFC Applications. *SAE Technical Paper* [online]. Society of Automotive Engineers, 2001. ISSN 0148-7191. Dostupné z: <https://doi.org/10.4271/2001-01-0234>.
- [71] AUTHAYANUN, Suthida; Dang SAEBEA; Yaneeporn PATCHARAVORACHOT a Amornchai ARPORNWICHANOP. Evaluation of an integrated methane autothermal reforming and high-temperature proton exchange membrane fuel cell system. Online. *Energy*. 2015, 80, s. 331-339. ISSN 0360-5442. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.11.075>.
- [72] ÁVILA-NETO, C.N.; DANTAS, S.C.; SILVA, F.A.; FRANCO, T.V.; ROMANIELO, L.L. et al. Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. Online. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2009, vol. 1, no. 6, s. 205-215. ISSN 1875-5100. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.12.003>.
- [73] NAKAMURA, Junji; UMEDA, Shinichi; KUBUSHIRO, Kaneshige; KUNIMORI, Kimio a UCHIJIMA, Toshio. Production of Synthesis Gas by Partial Oxidation of Methane over the Group VIII Metal Catalysts. Online. *Sekiyu Gakkaishi*. 1993, roč. 36, č. 2, s. 97-104. Dostupné z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpi1958/36/2/36_2_97/_pdf/-char/en.
- [74] ENVIRONMENT AGENCY. *Review of emerging techniques for hydrogen production from methane and refinery fuel gas with carbon capture*. Online. 2023. Dostupné z: https://assets.publishing.service.gov.uk/media/63b447c8d3bf7f36a8b6e5c5/Review_of_emerging_techniques_for_hydrogen_production_from_methane_and_refinery_fuel_gas_with_carbon_capture.pdf.
- [75] ESCUDERO, María José; María Pilar YESTE; Miguel Ángel CAUQUI a Miguel Ángel MUÑOZ. Performance of a Direct Methane Solid Oxide Fuel Cell Using Nickel-Ceria-Yttria

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- Stabilized Zirconia as the Anode. *Materials* [online]. 2020, 13(3). ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma13030599>.
- [76] SHI, Nai; Yun XIE; Yi YANG et al. Review of anodic reactions in hydrocarbon fueled solid oxide fuel cells and strategies to improve anode performance and stability. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* [online]. 2020, 9(1). ISSN 2194-1459. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40243-020-0166-8>.
- [77] BEUREY, Claire; GOZLAN, Bruno; CARRÉ, Martine; BACQUART, Thomas; MORRIS, Abigail et al. Review and Survey of Methods for Analysis of Impurities in Hydrogen for Fuel Cell Vehicles According to ISO 14687:2019. Online. *Frontiers in Energy Research*. 2021, roč. 8. ISSN 2296-598X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.615149>.
- [78] PEI, Pucheng; XU, Yiming; WANG, Mingkai a REN, Peng. Effects of carbon monoxide on proton exchange membrane fuel cells and elimination techniques. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024, vol. 69, s. 1287-1304. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.155>.
- [79] TAN, Yuting; NOOKUEA, Worrada; LI, Hailong; THORIN, Eva a YAN, Jinyue. Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review. Online. *Energy Conversion and Management*. 2016, vol. 118, s. 204-222. ISSN 0196-8904. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.079>.
- [80] BASTANI, Dariush; ESMAEILI, Nazila a ASADOLLAHI, Mahdiah. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. Online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013, vol. 19, no. 2, s. 375-393. ISSN 1226-086X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.019>.
- [81] SAHEBDELFAR, Saeed a RAVANCHI, Maryam Takht. Carbon monoxide clean-up of the reformat gas for PEM fuel cell applications: A conceptual review. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023, vol. 48, no. 64, s. 24709-24729. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.258>.
- [82] ŠPIČKA, Libor. Zemní plyn v železniční dopravě 21. století. *Plyn*. 2016, 96(9-10), s. 212-218. ISSN 0032-1761.
- [83] AYS, Isabelle a Marcus GEIMER. Methane-Fuel cell-CCS-Drive: the emission-free working machine. Online. In: *Hybride und energieeffiziente Antriebe für mobile Arbeitsmaschinen: 7. Fachtagung, 20. Februar 2019, Karlsruhe*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2019, s. 143-163. ISBN 978-3-7315-0873-1. ISSN 1869-6058. Dostupné z: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000091557>.
- [84] MICOLI, Luca; Tommaso COPPOLA a Maria TURCO. A Case Study of a Solid Oxide Fuel Cell Plant on Board a Cruise Ship. Online. *Journal of Marine Science and Application*. 2021, 20(3), s. 524-533. ISSN 1671-9433. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11804-021-00217-y>.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [85] VAN VELDHUIZEN, Berend; Lindert VAN BIERT; Purushothaman Vellayani ARAVIND; Klaas VISSER a Arun THIRUMURUGAN. Solid Oxide Fuel Cells for Marine Applications. Online. *International Journal of Energy Research*. 2023, s. 1-35. ISSN 1099-114X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2023/5163448>.
- [86] SNYDER, John. *Fuel cell-powered LNG carrier breakthrough for Samsung*. Online. Riviera Maritime Media. 2021. Dostupné z: <https://www.rivieramm.com/news-content-hub/news-content-hub/fuel-cell-powered-lng-carrier-breakthrough-for-samsung-66405>.
- [87] ČESKÝ PLYNÁRENSKÝ SVAZ. *Proč plynová mobilita*. Online. Plynová mobilita. C2025. Dostupné z: <https://www.plynovamobilita.cz/#statistiky>.
- [88] BURNHAM, Andrew. *Case Study – Liquefied Natural Gas*. Online. Argonne National Laboratory, 2013.
- [89] SÖDERENA, Petri; Nils-Olof NYLUND; Yutaka TAKADA; Masayuki KOBAYASHI; Debbie ROSENBLATT et al. *Heavy-Duty Vehicles Performance Evaluation*. IEA-AMF, 2021. Dostupné z: https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/methane.
- [90] CHEN, Yu; Ben DEGLEE; Yu TANG; Ziyun WANG; Bote ZHAO et al. A robust fuel cell operated on nearly dry methane at 500 °C enabled by synergistic thermal catalysis and electrocatalysis. Online. *Nature Energy*. 2018, 3(12), s. 1042-1050. ISSN 2058-7546. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0262-5>.
- [91] PAIDAR, Martin; GIURG, Adam a DENK, Karel. *Výroba vodíku v ČR a její uhlíková stopa*. Online. Praha: Vysoká škola chemicko-technická v Praze, Ústav anorganické technologie, 2021. Dostupné z: https://www.ujv.cz/file/edee/produkty_sluzby/veda_a_vyzkum/dotacni_projekty/vodi_kove_vlaky/prezentace-vyroba-vodiku-v-cr-a-jeji-uhlikova-stopa.pdf.
- [92] CDV. *Vodíková mapa ČR*. Online. Čistá doprava. C2025. Dostupné z: <https://www.cistadoprava.cz/mapy/h2/>.
- [93] NREL. H2A: hydrogen analysis production models – current central hydrogen production from steam methane reforming of natural gas without CO₂ capture and sequestration. National Renewable Energy Laboratory, 2023a. <https://www.nrel.gov/hydrogen/h2a-production-models.html>.
- [94] NREL. H2A: hydrogen analysis production models – current central hydrogen production from steam methane reforming of natural gas with CO₂ capture and sequestration. National Renewable Energy Laboratory, 2023b. <https://www.nrel.gov/hydrogen/h2a-production-models.html>.
- [95] SPATH, Pamela L. a MANN, Margaret K. *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming*. Online. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2001. Dostupné z: <https://docs.nrel.gov/docs/fy01osti/27637.pdf>.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [96] GONZALES-CALIENES, Giovanna; KANNANGARA, Miyuru; YANG, Jianjun; SHADBAHR, Jalil; DECES-PETIT, Cyrille et al. *Life cycle assessment of hydrogen production pathways in Canada*. Online. National Research Council of Canada, 2022. Dostupné z: <https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=edf7cdaf-2a77-43b0-a9a4-87ea5cf1773f>.
- [97] AL-BREIKI, Mohammed a BICER, Yusuf. Liquified hydrogen vs. liquified renewable methane: Evaluating energy consumption and infrastructure for sustainable fuels. Online. *Fuel*. 2023, vol. 350, s. 128779. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128779>.
- [98] MELONI, Eugenio; IERVOLINO, Giuseppina a PALMA, Vincenzo. Highly-efficient hydrogen production through the electrification of OB-SiC nickel structured catalyst: Methane steam reforming and ammonia cracking as case studies. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024, vol. 65, s. 42-49. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.349>.
- [99] SEKINE, Yasushi; HARAGUCHI, Masayuki; MATSUKATA, Masahiko a KIKUCHI, Eiichi. Low temperature steam reforming of methane over metal catalyst supported on CexZr1-xO2 in an electric field. Online. *Catalysis Today*. 2011, vol. 171, no. 1, s. 116-125. ISSN 0920-5861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.076>.
- [100] MELONI, Eugenio; MARTINO, Marco; RICCA, Antonio a PALMA, Vincenzo. Ultracompact methane steam reforming reactor based on microwaves susceptible structured catalysts for distributed hydrogen production. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, vol. 46, no. 26, s. 13729-13747. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.299>.
- [101] HALDOR TOPSOE. *Induction heated hydrogen production*. Online. 2017. Dostupné z: https://energiforskning.dk/files/slutrapporter/induction_heated_hydrogen_production_-_eudp_project_no_64013-0511_-_final_report.pdf.
- [102] ONI, A.O.; ANAYA, K.; GIWA, T.; DI LULLO, G. a KUMAR, A. Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions. Online. *Energy Conversion and Management*. 2022, vol. 254, s. 115245. ISSN 0196-8904. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115245>.
- [103] HAJJAJI, Nouredine; PONS, Marie-Noëlle; RENAUDIN, Viviane a HOUAS, Ammar. Comparative life cycle assessment of eight alternatives for hydrogen production from renewable and fossil feedstock. Online. *Journal of Cleaner Production*. 2013, vol. 44, s. 177-189. ISSN 0959-6526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.11.043>.
- [104] MBAGUTA, Océane. *JEP21WT07 A Review Of Water Use For Hydrogen Production*. Online. Birmingham: Uniper Technologies, 2023. Dostupné z: https://www.energy-uk.org.uk/wp-content/uploads/2023/03/2022_PSP_EC_2957.pdf.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [105] BIANCO, Emanuele; LUO, Tianyi a NAGPAL, Divyam. *Water for hydrogen production*. Online. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, BlueRisk, 2023. Dostupné z: <https://www.irena.org/Publications/2023/Dec/Water-for-hydrogen-production>.
- [106] LIN, Ning; ARZUMANYAN, Mariam; RODRIGUEZ CALZADO, Edna a NICOT, Jean-Philippe. Water Requirements for Hydrogen Production: Assessing Future Demand and Impacts on Texas Water Resources. Online. *Sustainability*. 2025, vol. 17, no. 2, s. 385. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su17020385>.
- [107] NOH, Wonjun a LEE, Inkyu. Synergizing autothermal reforming hydrogen production and carbon dioxide electrolysis: Enhancing the competitiveness of blue hydrogen in sustainable energy systems. Online. *Chemical Engineering Journal*. 2024, vol. 499, s. 156688. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156688>.
- [108] FUELCELL ENERGY. *3000 Fuel Cell System*. Online. An Energy Platform Based on Fuel Cell Technology. C2025a. Dostupné z: <https://www.fuelcellenergy.com/fuel-cells/3000>.
- [109] FUELCELL ENERGY. *1500 Fuel Cell System*. Online. An Energy Platform Based on Fuel Cell Technology. C2025b. Dostupné z: <https://www.fuelcellenergy.com/fuel-cells/1500>.
- [110] KLEYBÖCKER, A. a GIMÉNEZ LORANG, A. *Solid oxide fuel cell (SOFC) using biogas*. Online. 4. ver. Ultimate, 2023. Dostupné z: https://mp.uwmh.eu/media/factsheets/ULTIMATE_Factsheet_SOFC_V4_QJ84GeR.pdf.
- [111] DE AVILA FERREIRA, Tafarel; WUILLEMIN, Zacharie; FAULWASSER, Timm; SALZMANN, Christophe; VAN HERLE, Jan et al. Enforcing optimal operation in solid-oxide fuel-cell systems. Online. *Energy*. 2019, vol. 181, s. 281-293. ISSN 0360-5442. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.188>.
- [112] CONVION. *Convion C60 fuel cell co-generation system*. Online. 2023. Dostupné z: https://convion.fi/wp-content/uploads/2023/09/Convion_C60_brochure_2023.pdf.
- [113] TOLLEY, Joshua a ESTUPINAN, Libardo. *Energy Consumption of Pressure Swing Adsorption vs. Vacuum Swing Adsorption – A Thermodynamic Study*. Online. Oxygen Solutions, c2025. Dostupné z: <https://osioxygen.com/wp-content/uploads/2022/03/VPSA-White-Paper.pdf>.
- [114] LEMS, R.; LANGERAK, J. a DIRKSE, E. H. M. Next generation biogas upgrading using high selective gas separation membranes. Online. In: 17th European Biosolids and Organic Resources Conference, 2012. Dostupné z: <https://conferences.aquaenviro.co.uk/wp-content/uploads/sites/7/2015/07/34-Langerak-J.-DMT-Environmental-Technology.pdf>.
- [115] NABAT, Mohammad Hossein; ZEYNALIAN, Mirhadi; RAZMI, Amir Reza; ARABKOOHSAR, Ahmad a SOLTANI, M. Energy, exergy, and economic analyses of an innovative energy storage system; liquid air energy storage (LAES) combined with high-temperature thermal energy storage (HTES). Online. *Energy Conversion and Management*. 2020, vol. 226, s. 113486. ISSN 0196-8904. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113486>.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [116] KAPOOR, Rimika; GHOSH, Pooja; KUMAR, Madan a VIJAY, Virendra Kumar. Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review. Online. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019, vol. 26, no. 12, s. 11631-11661. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04767-1>.
- [117] JEŘÁBKOVÁ, Julie. Metody čištění bioplynu na biometan. Online. *Biom.cz*. 2019. ISSN: 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/metody-cisten-bioplynu-na-biometan>.
- [118] BRIGHT. *Biogas upgrading: PurePac*. Online. Bright Renewables. C2025. Dostupné z: <https://www.bright-renewables.com/solutions/renewable-gas/biogas-upgrading/>.
- [119] KHOJASTEH SALKUYEH, Yaser; SAVILLE, Bradley A. a MACLEAN, Heather L. Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017, vol. 42, no. 30, s. 18894-18909. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.219>.
- [120] MEHANOVIC, Dino; AL-HAIEK, Alexandre; LECLERC, Philippe; RANCOURT, David; FRÉCHETTE, Luc et al. Energetic, GHG, and economic analyses of electrified steam methane reforming using conventional reformer tubes. Online. *Energy Conversion and Management*. 2023, vol. 276, s. 116549. ISSN 0196-8904. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116549>.
- [121] ROVERE, Andrea. *Autothermal reforming plant with CCS: Techno-economic investigation*. Online. Torino: Politecnico di Torino, 2019. Dostupné z: <https://webthesis.biblio.polito.it/12997/1/tesi.pdf>.
- [122] CLOETE, Schalk; KHAN, Mohammed N. a AMINI, Shahriar. Economic assessment of membrane-assisted autothermal reforming for cost effective hydrogen production with CO₂ capture. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, vol. 44, no. 7, s. 3492-3510. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.110>.
- [123] HENSLEY ENERGY CONSULTING. *Preliminary Performance Comparisons of Hydrogen Production by Auto – Thermal Reforming and Steam Methane Reforming of Natural Gas with Low CO₂ Emissions – Preliminary Estimates of Cost of H₂ from Auto-Thermal Reforming*. Online. CATL, 2021. Dostupné z: https://www.catf.us/wp-content/uploads/2021/04/CATF_ZCFHensleyMemo_Proof_07.16.21-1.pdf.
- [124] CORMOS, Ana-Maria; SZIMA, Szabolcs; FOGARASI, Szabolcs a CORMOȘ, Călin-Cristian. Economic Assessments of Hydrogen Production Processes Based on Natural Gas Reforming with Carbon Capture. Online. *DOAJ (DOAJ: Directory of Open Access Journals)*. 2018. Dostupné z: <https://doi.org/10.3303/cet1870206>.
- [125] FLEXITALLIC. *Solid Oxide Fuel Cell /Electrolyser FAQs*. Online. Flexitallic – Innovative Gasket and Sealing Solutions. C2025. Dostupné z: <https://flexitallic.com/sofc/faqs/>.

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [126] AMPO. *UPSOM Methanation Reactor: Modular methanation solutions for e-Methane through carbon capture and hydrogen*. Online. Ampo – Commitment made of steel. C2023. Dostupné z: <https://www.ampo.com/solutions/iss-by-ampo-poyam-valves/green-hydrogen-storage-solutions/upsom-methanation-reactor/>.
- [127] MARCOGAZ. *Survey Methane Emissions for Underground Gas Storage (UGS) Facilities in Europe*. Online. Brussels: Marcogaz, 2018. Dostupné z: <https://www.marcogaz.org/wp-content/uploads/2021/04/WG-ME-17-19.pdf>.
- [128] ÇETINKAYA, Eda; DINÇER, İbrahim a NATERER, G.F. Life cycle assessment of various hydrogen production methods. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, vol. 37, no. 3, s. 2071-2080. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.064>.
- [129] WU, Wanying; ZHAI, Haibo a HOLUBNYAK, Eugene. Technological evolution of large-scale blue hydrogen production toward the U.S. Hydrogen Energy Earthshot. Online. *Nature Communications*. 2024, vol. 15, no. 1. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50090-w>.
- [130] NOAA. *Methane*. Online. Cameo Chemicals / NOAA. B.r. Dostupné z: <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/8823>.
- [131] TPG 205 01:2021. Zařízení pro skladování plynů v plynné fázi (plynojemy). Praha: Český plynárenský svaz, 2021.
- [132] Zákon č. 224/2015 Sb., o prevenci závažných havárií způsobených vybranými nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými směsmi a o změně zákona č. 634/2004 Sb., o správních poplatcích, ve znění pozdějších předpisů, (zákon o prevenci závažných havárií). In: *Sbírka zákonů*. 2015, částka 93. Dostupné z: <https://www.e-sbirka.cz/sb/2015/224/2025-07-01?f=224%2F2015&zalozka=text>.
- [133] ČSN EN IEC 60079-10-1 ED.3 (332320). Výbušné atmosféry – Část 10-1: Určování nebezpečných prostorů – Výbušné plynné atmosféry. Praha: ÚNMZ, 2021.
- [134] ČSN EN 60079-29-1 ED.2 (332320). Výbušné atmosféry – Část 29-1: Detektory plynů – Funkční požadavky na detektory hořlavých plynů. Praha: ÚNMZ, 2017.
- [135] GUARD7. *Skladování nádob s plyny*. [online]. 2022. Dostupné z: <https://www.guard7.cz/skladovani-nadob-s-plyny/>.
- [136] CIVOP. Manipulace a skladování hořlavých látek. Online. C2025. Dostupné z: <https://www.civop.cz/manipulace-a-skladovani-horlavych-latek/>.
- [137] ČSN 07 8304 (078304). Tlakové nádoby na plyny – Provozní pravidla. Praha: ÚNMZ, 2022.
- [138] ČSN EN 13774 (136110). Armatury pro systémy rozvodu plynu s nejvyšším provozním tlakem 16 bar – Požadavky na provedení. Praha: ÚNMZ, 2014.
- [139] SALOMONS, S., HAYES, R. E., POIRIER, M., A SAPOUNDJIEV, H. Modelling a reverse flow reactor for the catalytic combustion of fugitive methane emissions. Online. *Computers*

Metan jako alternativní forma uskladnění vodíku

- & *Chemical Engineering*. 2024, 28(9), 1599–1610.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2003.12.006>.
- [140] ČSN 65 0201 (650201). Hořlavé kapaliny – Prostory pro výrobu, skladování a manipulaci. Praha: ÚNMZ, 2003.
- [141] SIRIGINA, D. S. S., GOEL, A. a NAZIR, S. M. Process concepts and analysis for co-removing methane and carbon dioxide from the atmosphere. Online. *Scientific Reports*. 2023, 13(1), 17290. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-44582-w>.
- [142] MINEARC SYSTEMS. Methane: Health and Safety Hazards Fact Sheet. 2021. Dostupné z: <https://minearc.com/methane-health-and-safety-hazards-fact-sheet/>.
- [143] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 1999/92/ES ze dne 16. prosince 1999 o minimálních požadavcích na zlepšení bezpečnosti a ochrany zdraví zaměstnanců vystavených riziku výbušných prostředí. In: *Úř. věst. L 23, 2000*. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=celex:31999L0092>.
- [144] ČSN EN 3-7+A1 (389100). Přenosné hasicí přístroje – Část 7: Vlastnosti, požadavky na hasicí schopnost a zkušební metody. Praha: ÚNMZ, 2008.
- [145] VRBA, Marek; MIKULICA, Libor; ŽÁČEK, Lubomír; FRANTA, Lubomír; ROSA, Vladimír et al. Plynárenská zařízení: Taktika zásahu při mimořádných událostech spojených s rizikem úniku zemního plynu. [online]. Praha: MV–generální ředitelství HZS ČR, 2019. Dostupné z: https://www.cahd.cz/userFiles/konspekty_odborne_pripravy/pozarni-taktika-zachranne-prace/2_06.pdf.
- [146] ÚŘAD VLÁDY ČESKÉ REPUBLIKY. *Návrh zákona o některých pravidlech pro snižování emisí metanu v odvětví energetiky*. Online. Portál informačního systému ODok Úřadu vlády České republiky. 2025, 11.11.2025. Dostupné z: <https://www.odok.gov.cz/portal/veklep/material/KORNDGPEDBGW/>

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4 Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Petra Drímalová, Ľubomíra Machů

VŠB – Technická univerzita Ostrava, CEET, CENET, 17. listopadu 2172/15, Ostrava-Poruba, 708 00

4.1 Obecné informace

Toluen je již dlouho považován za důležitý chemický produkt, který nachází široké uplatnění v různých průmyslových odvětvích, například při výrobě barev, laků a rozpouštědel. V posledních letech se však vědecká komunita a průmysl zaměřily na jeho potenciál jako takzvaného kapalného organického nosiče vodíku (LOHC). Vodík je obecně vnímán jako jeden z nejperspektivnějších nosičů energie budoucnosti, neboť má vysokou hustotu energie na jednotku hmotnosti. Jeho praktické využití však naráží na komplikace spojené s bezpečným a ekonomicky výhodným skladováním či přepravou. Ačkoli má vodík mimořádně vysokou měrnou (hmotnostní) energetickou hustotu, jeho objemová hustota energie je velmi nízká – zejména v plynném stavu, ale i při zkapalnění zůstává ve srovnání s kapalnými uhlovodíky výrazně menší. Z tohoto důvodu se stále častěji uvažuje o jeho transformaci do chemických derivátů nebo nosičů, které umožňují jeho bezpečnější a ekonomicky výhodnější skladování a přepravu, například do kapalných organických nosičů vodíku (LOHC) [1], [2].

Právě LOHC představují slibné řešení těchto problémů, a to zejména díky možnosti využít stávající infrastrukturu určenou pro manipulaci s kapalnými palivy. Toluen je v tomto ohledu jednou z nejvíce studovaných a průmyslově atraktivních látek, protože ve srovnání s jinými aromatickými sloučeninami vykazuje příznivé fyzikálně-chemické vlastnosti a zároveň pro jeho užití existuje rozsáhlá průmyslová základna. Když se toluen nasytí vodíkem, vzniká methylcyklohexan (MCH), který lze snadno skladovat a přepravovat běžnými logistickými cestami dnes využívanými pro kapalná fosilní paliva. V případě potřeby se pak vodík z MCH uvolňuje (dehydrogenuje) na vhodném katalyzátoru, díky čemuž celý proces poskytuje bezpečný a efektivní způsob manipulace s vodíkem a přispívá k naplnění rostoucí poptávky po udržitelné energetice [3], [4].

4.1.1 Úvod do problematiky

Toluen (C_7H_8) je aromatický uhlovodík, který se po nasycení vodíkem mění na MCH (C_7H_{14}) a slouží jako kapalný nosič vodíku. Tento proces je chemicky vratný:



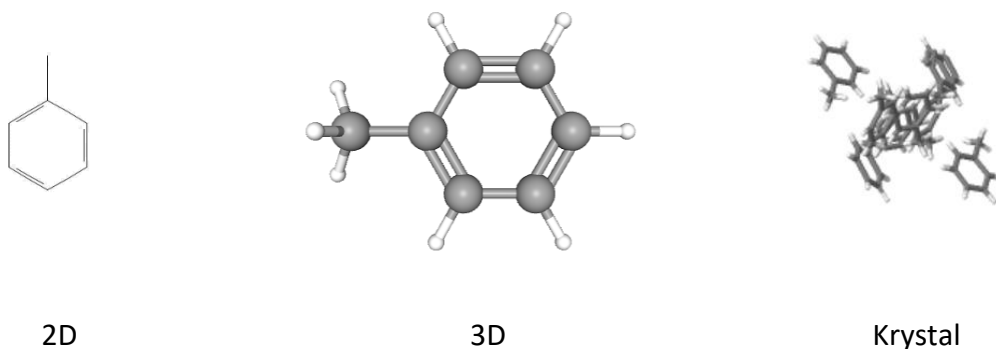
V procesu hydrogenace reaguje toluen s vodíkem za vzniku MCH, stabilní kapaliny za okolních podmínek, která může později projít dehydrogenací a uvolnit vodík v případě potřeby.

V praxi to znamená, že se zdrojem vodíku se toluen přemění na MCH, který lze přepravovat podobně jako běžná fosilní paliva. Následně se MCH v případě potřeby vodíku dehydrogenuje zpět na toluen a uvolněný vodík se používá jako energetické médium nebo surovina v průmyslu [5].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Molekulární vzorec: C_7H_8

Struktura: toluen je tvořen benzenovým jádrem, ke kterému je připojena methylová skupina, jak je vidět na Obrázek 4.1 [6].



OBRÁZEK 4.1: STRUKTURA TOLUENU [6].

Fyzikální vlastnosti

Molární hmotnost: 92,14 g/mol

Hustota (při 20 °C): 0,8669 g/cm³

Bod varu: přibližně 110,6 °C

Bod tání: přibližně -95 °C

Tlak par (při 20 °C): 3,79 kPa

Páry toluenu: jsou hořlavé a ve vysokých koncentracích toxické

Toluen vykazuje střední polaritu a je schopen rozpouštět mnoho organických sloučenin, což z něj činí vynikající rozpouštědlo v různých chemických procesech. Má vysoké oktanové číslo a často se používá ve složení paliv ke zlepšení výkonu [7], [6].

Chemické vlastnosti

- Methylová skupina zvyšuje reaktivitu benzenového jádra při elektrofilních substitucích (např. nitraci, sulfonaci).
- Toluen se poměrně snadno hydrogenuje na MCH.
- Je dobrým rozpouštědlem pro organické sloučeniny (díky svému apolárnímu charakteru a aromatickému jádru) [6].

V souvislosti s problematikou LOHC je klíčové, že toluen podléhá hydrogenaci na MCH. To však není jediná možná cesta. Existuje řada derivátů (Obrázek 4.2), které lze použít buď přímo jako nosiče vodíku, nebo jako meziprodukty při skladování/transportu vodíku [2].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Klíčové nosiče vodíku na bázi toluenu

Methylcyklohexan (MCH)

Vzniká hydrogenací toluenu za přítomnosti katalyzátoru (např. Pt, Pd, Ni). Výhodou je vysoká hustota uloženého vodíku v kapalně fázi při pokojové teplotě a tlaku. Dehydrogenací (při teplotách 200–300 °C) se MCH přemění zpět na toluen a uvolní se vodík. Používá se jako jeden z hlavních systémů LOHC [8], [9].

Dibenzyltoluen

Vykazuje vyšší tepelnou stabilitu ve srovnání s MCH. Používá se ve vysokoteplotních aplikacích díky své nižší těkavosti [8], [10].

Benzylalkohol a benzaldehyd

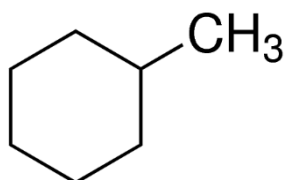
Ačkoli se nejedná přímo o systém LOHC, benzylalkohol ($C_6H_5CH_2OH$) nebo benzaldehyd (C_6H_5CHO) vznikají oxidací nebo redukcí postranního řetězce na toluenu. Tyto sloučeniny nejsou primárním cílem pro skladování vodíku, ale mohou se vyskytovat jako vedlejší produkty v různých reakčních řetězcích (např. při modifikacích toluenu na specializované LOHC) [11], [12].

Nitrotolueny

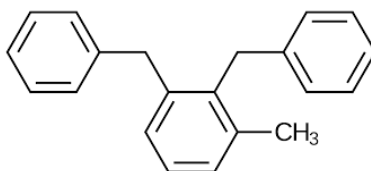
Důležité v chemickém průmyslu (např. pro výrobu barviv, výbušnin), ale ne pro přímé použití v cyklu LOHC. Při oxidačních a redukčních procesech s nitrotolueny se však teoreticky může uvolňovat/spotřebovávat vodík. V praxi to však není spojeno s energetickou koncepcí LOHC [13].

Xyleny

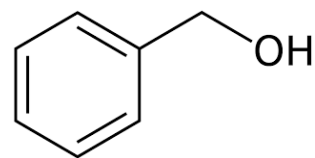
Jedná se o strukturní příbuzné toluenu (dimethylbenzenu). Některé studie zkoumají použití xylenů a jejich hydrogenovaných forem (dimethylcyklohexanů) jako LOHC. Nejedná se však o přímý derivát toluenu, ale spíše o blízkou homologickou řadu [14].



Methylcyklohexan

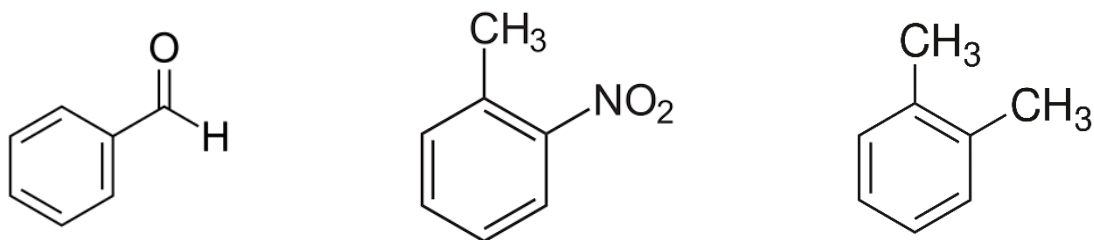


Dibenzyltoluen



Benzylalkohol

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku



Benzaldehyd

Nitrotoluen

Xylen

OBRÁZEK 4.2: POROVNÁNÍ STRUKTUR RŮZNÝCH DERIVÁTU TOLUENE [11], [12], [14], [15], [16], [17].

Vodík je základním kamenem globálního přechodu na čistou energii díky svému potenciálu bezemisního paliva v odvětvích, jako je doprava, výroba energie a průmyslové aplikace. Jeho skladování a přeprava však představují značné problémy kvůli nízké objemové hustotě energie, což vyžaduje pokročilá řešení, jako je technologie LOHC [18], [19], [20].

Toluen nabízí jedinečnou výhodu při skladování vodíku, protože umožňuje manipulaci v kapalně fázi při okolní teplotě a tlaku. Na rozdíl od stlačeného vodíku, který vyžaduje vysokotlaké nádrže (obvykle v řádu stovek bar), nebo zkapalněného vodíku (LH₂), který vyžaduje kryogenní teploty (-253 °C), představují systémy LOHC na bázi toluenu bezpečnější a praktičtější alternativu. Kromě toho lze infrastrukturu používanou v petrochemickém průmyslu (cisterny, potrubí, skladovací nádrže) do značné míry přizpůsobit i pro přepravu LOHC [20]. Systémy LOHC, jako je systém toluen–MCH, mohou navíc podporovat rozsáhlou distribuci vodíku v regionech bez rizika úniku vodíku nebo ztrát při vyvažování, což jsou běžné problémy při kryogenním skladování [21].

Výhody

Vysoká hustota vodíku po nasycení – MCH může vázat až 6,2 % hmotnostních vodíku, což odpovídá přibližně 47–48 kg H₂/m³. Tato objemová hustota energie je srovnatelná s jinými kapalinovými nosiči vodíku, jako je N-ethylkarbazol (5,8 hm. %) nebo dibenzyltoluen (6,2 hm.%), a výrazně převyšuje možnosti tlakových nádob či kryogenního skladování. Díky tomu lze vodík ve formě MCH považovat za energeticky velmi efektivní médium v rámci LOHC systémů [22].

Infrastruktura – stávající průmyslová a logistická infrastruktura (sklady, potrubní trasy, přepravní nádrže) již existuje pro manipulaci s toluenem nebo MCH, takže není nutné budovat nákladné zcela nové sítě [23].

Bezpečnostní hlediska – toluen i MCH jsou skladovány při pokojové teplotě a tlaku kapaliny. Ve srovnání s vysokotlakým vodíkem nebo LH₂ to výrazně zjednodušuje skladování a přepravu a snižuje riziko výbuchu nebo úniku [24].

Reverzibilita reakce – proces hydrogenace a dehydrogenace je v zásadě reverzibilní, přičemž toluen lze znovu použít v uzavřeném cyklu [25].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Nevýhody

Energeticky náročné procesy – hydrogenace a dehydrogenace jsou zejména tepelně náročné procesy. K uvolnění vodíku z MCH je třeba dodávat vysoké teploty, což může snížit celkovou energetickou účinnost [26].

Katalyzátory a náklady – pro dehydrogenaci se používají ušlechtilé kovy (např. platina, palladium), které jsou drahé a mohou podléhat deaktivaci. To zvyšuje náklady na provoz a údržbu zařízení [27].

Znečištění a zdravotní rizika – toluen je látka, která je při vdechování výparů toxická a při nevhodném zacházení může způsobit zdravotní problémy. Je nutné přísné dodržování bezpečnostních předpisů [28].

Potenciální emise – při nesprávné manipulaci s toluenem nebo jeho úniku hrozí riziko kontaminace životního prostředí [28].

Po dehydrogenaci vzniká směs vodíku a zbytkových uhlovodíků či stopových množství nečistot (např. metanu, oxidu uhelnatého nebo par toluenu). Pro aplikace v palivových článcích, které vyžadují vysokou čistotu vodíku (typicky nad 99,97 %), je proto nutné provádět jeho dodatečné dočišťování. K tomuto účelu se obvykle používají membránové separační systémy, tlaková adsorpce (PSA – Pressure Swing Adsorption) nebo katalytická oxidace zbytkových uhlovodíků. Tyto kroky zvyšují technickou složitost i energetickou náročnost systému, a proto se řadí mezi nevýhody technologie LOHC, zejména pokud se vodík využívá přímo pro napájení palivových článků [29], [30].

Základem efektivního využití toluenu jako LOHC je rovnováha mezi výhodami (bezpečnost, stávající infrastruktura) a nevýhodami (energetická náročnost, náklady na katalyzátor, toxikologická rizika). Výzkum se proto zaměřuje na zdokonalení procesů katalytické dehydrogenace, optimalizaci teplotních režimů a bezpečnostní opatření. Současně se stále více pozornosti věnuje i zvýšení energetické účinnosti celého cyklu LOHC, protože vysoké tepelné nároky dehydrogenace (obvykle nad 300 °C) a s nimi spojené ztráty energie představují jednu z hlavních překážek širšího komerčního využití této technologie [31], [32], [33], [34].

4.1.2 Vhodnost pro časový horizont skladování

Technologie LOHC je obecně považována za perspektivní zejména pro dlouhodobé a sezónní skladování vodíku, kdy je klíčová vysoká bezpečnost, stabilita média a možnost přepravy v kapalné formě. Naopak pro krátkodobé skladování (např. v rámci denních nebo týdenních cyklů, kde je vyžadován přímý přístup k plynnému vodíku) není LOHC příliš vhodnou alternativou. Důvodem jsou vysoké energetické ztráty v celém cyklu hydrogenace a dehydrogenace, stejně jako tepelná setrvačnost procesu a potřeba katalytických reaktorů pro uvolnění vodíku [32], [34], [35]. V porovnání s konvenčním tlakovým nebo kryogenním skladováním je tedy LOHC výhodný pouze v případech, kdy se vodík uchovává po delší časové období, případně převáží na velké vzdálenosti [32], [34], [35].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Tyto poznatky ukazují, že toluen–MCH LOHC je univerzální platforma, která dokáže obsloužit jak krátkodobé potřeby vyrovnávání sítě, tak sezónní, a dokonce strategické skladování vodíku – za předpokladu vhodné energetické integrace a pečlivé ekonomické optimalizace (

Tabulka 4.1).

TABULKA 4.1: VLASTNOST SYSTÉMU TOLUEN – MCH PRO RŮZNÉ ČASOVÉ HORIZONTY SKLADOVÁNÍ VODÍKU.

Časový horizont	Praktický účel	Silné stránky systému toluen–MCH	Hlavní limity	Zdroj
Krátkodobý (dny/týdny)	- Vyrovnávání hodinových a denních fluktuací OZE. - Provozní rezerva průmyslových jednotek (např. rafinerie, elektrolýzy).	- Kapalná forma při okolní T/P: rychlé plnění/čerpání bez kompresorů či kryogenních nádrží. - Vysoká objemová hustota H₂ umožňuje kompaktní zásobníky. - Chemicky stabilní při krátkém cyklování (<1 % ztrát nosiče).	- Potřeba okamžitého zdroje tepla pro dehydrogenaci může zhoršit energetickou bilanci, pokud není k dispozici průmyslové odpadní teplo. - Degradace katalyzátoru při častých start-stop cyklech vyžaduje pečlivé řízení teploty.	[36], [37], [38]
Sezónní (měsíce)	- Uložení letních přebytků fotovoltaiky pro zimní spotřebu. - Posun vodíku mezi regiony s rozdílnou poptávkou v čase.	- Žádné boil-off ztráty: MCH netěkavý při 20 °C a 1 bar, skladování bez kryogenní izolace. - Infrastruktura: lze využít stávající nádrže pro kapalné palivo, případně ropné kaverny.	- Uvolnění velkých objemů H₂ vyžaduje značný externí zdroj energie. - Nutnost dlouhodobé pasivace zásobníků proti vlhkosti a korozi.	[39], [40], [41]

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Dlouhodobý (roky/strategické zásoby)	- Zásoba H₂ pro energetickou bezpečnost státu. - Možná náhrada/doplnění strategických ropných rezerv.	- Chemická stabilita: v uzavřených nádržích nevykazuje toluen ani MCH významnou degradaci. - Změna účelu ropných kaveren: stejné inženýrské postupy jako pro benzín či naftu. - Nízké samovolné ztráty.	- Kapitálové náklady (velkoobjemové reaktory + katalyzátory) jsou vyšší než u tlakového H₂, pokud se vodík dlouho neuvolňuje. - Riziko kolísání ceny toluenu při víceročních cyklech (navázáno na ropný trh).	[42], [43]
---	--	---	--	---------------

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.1.3 Vhodnost úrovně řešení

Ostrovní a mikrosíťová řešení – v odlehlých lokalitách (ostrovy, horské stanice, těžební kempy) může LOHC suplovat baterie v období dní až týdnů. Kapalná forma MCH se přiváží v cisternových kontejnerech a díky skladování při okolním tlaku není třeba kompresor ani kryogenika. Vodík se uvolňuje přes malý lokální dehydrogenační reaktor a napájí palivové články nebo motory na vyžádání. Nevýhodou je nutnost vyrábět teplo nad 200 °C přímo na místě – pokud zde není biomasový kotel či kogenerace, provozní náklady prudce rostou. Časté start-stop cykly navíc zrychlují degradaci katalyzátoru. Z tohoto důvodu nelze technologii LOHC v ostrovních nebo mikrosíťových aplikacích považovat za příliš vhodnou, protože energetické ztráty při opakované hydrogenaci a dehydrogenaci výrazně snižují celkovou účinnost systému [31].

Regionální úroveň (kraje, větší města) – pro krajské sítě a flotily autobusů či nákladních aut lze zřídit jednu centrální dehydrogenační stanici napájenou cisternami s MCH. Stejná cisternová logistika, která dnes vozí pohonné hmoty, pokryje dovoz „nabitého“ LOHC i odvoz „vybitého“ toluenu. Ekonomika se zlepšuje, protože drahý reaktor a katalyzátor slouží většímu počtu plnicích bodů. Klíčovou výzvou je však sladit harmonogramy zásobování a zajistit bezpečné skladování většího množství hořlavých kapalin. Demonstrací takového regionálního modelu je projekt HySTOC, jenž testoval dibenzyltoluen a toluen ve Finsku a Nizozemsku. Projekt ovšem po fázi pilotního testování nepokračoval do komerční realizace, což naznačuje, že ekonomická návratnost systému při současných cenách energií a katalyzátorů nebyla dostatečně příznivá [44].

Národní měřítko – na úrovni státu lze LOHC využít k sezónní akumulaci obnovitelného vodíku a ke strategickým zásobám. Výhodou je možnost přestavět stávající ropné tankoviště a terminály na velkoobjemové skladování MCH, aniž by hrozily boil-off ztráty jako u kapalného vodíku. Nevýhodou jsou však vysoké kapitálové náklady na průmyslové dehydrogenační bloky s krátkou životností katalyzátoru. Německá studie HySecure proto doporučuje postupný náběh s centralizovanými reaktory a regionální distribucí vodíku potrubím [5], [42], [43].

Evropská (mezinárodní) úroveň – v rámci EU může LOHC fungovat jako „plovoucí potrubí“ mezi regiony s vysokým potenciálem výroby obnovitelné energie (např. jižní Evropa) a oblastmi s vyšší spotřebou (např. střední Evropa). V tomto měřítku již může ekonomika systému vycházet relativně příznivě díky efektu rozsahu, existující infrastruktuře pro kapaliny a možnosti integrace do mezinárodních logistických sítí. Námořní a železniční flotila určená pro přepravu benzín či naftu zvládne i převoz MCH, aniž by bylo potřeba budovat novou infrastrukturu. Výhodou je nulová ztráta H₂ během přepravy. Slabinou je složitější celní režim, protože LOHC je chemická komodita podléhající registraci podle REACH a zdanění uhlovodíků. Evropská studie European Hydrogen Backbone proto navrhuje jako jedno z možných řešení kombinaci LOHC tankerů a nově budovaného potrubí [45].

Mezikontinentální dovoz – pro import vodíku z regionů s extrémně levnou obnovitelnou energií (Austrálie, Chile, Perský záliv) do Evropy či Japonska se LOHC již prakticky testuje. Pilot SPERA

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Hydrogen (Brunej – Japonsko) prokázal, že lodní přeprava MCH je technicky srovnatelná s dopravou klasických kapalných paliv. Hlavní výhodou je přeprava za běžné teploty a tlaku bez boil-off. Typický tanker o objemu 250 000 m³ může při využití LOHC, jako je methylcyklohexan nebo dibenzyltoluen, přepravit přibližně 10–12 kt vodíku, což odpovídá asi 1,2–1,5 TWh energie. To představuje zhruba 40–45 % energetického obsahu, který by stejný tanker přepravil při plném naložení ropou, avšak s výrazně vyšší bezpečností a menšími ztrátami během přepravy. Mezi limity patří potřeba robustní ochrany proti požáru na dlouhých plavbách a kurzové riziko ceny toluenu navázané na ropný trh. Ekonomická konkurenceschopnost roste s cenou uhlíku v importních zemích [44], [46].

4.1.4 Úroveň technologické připravenosti

Technologická připravenost systému (TRL) toluen–MCH se dnes nachází v pokročilé fázi, ale její úroveň se výrazně liší podle jednotlivých článků řetězce. Základní chemie hydrogenace a dehydrogenace je zvládnutá na průmyslové úrovni a spolu se zavedenou logistikou kapalných aromatů dosahuje úrovně TRL 8–9 [31], [47]. Stejně vyspělé je i pozemní a železniční přepravní zázemí, protože využívá stávající normy ADR/RID určené pro benzín či naftu [5], [24]. Naopak velkokapacitní dehydrogenační bloky (≥ 10 t H₂/den) a plně integrované řetězce od elektrolýzy po koncovou spotřebu zůstávají na TRL 6–7. Probíhají pilotní projekty (např. SPERA Hydrogen, HySTOC), ale dlouhodobý komerční provoz ve více-gigawattovém měřítku dosud neexistuje [44], [46]. Nejnížší úroveň zralosti (TRL 4–5) mají mobilní a ostrovní aplikace, kde je třeba dále miniaturizovat reaktorové jednotky a vyřešit levný zdroj tepla pro dehydrogenaci. Všechny oblasti/technologie jsou přehledně zpracovány v Tabulka 4.2.

TABULKA 4.2: TECHNOLOGY READINESS LEVEL (TRL) PODLE ŠKÁLY EU (0–9), KDE 9 = PLNĚ KOMERČNÍ PROVOZ.

Oblast/dílčí technologie	Současný TRL	Stručné odůvodnění	Zdroj
Základní chemie reakce toluen–MCH	9	Laboratorní i průmyslové jednotky vyrábějí MCH od 70. let (petrochemie – hydrogenace aromatů).	[31], [47]
Katalyzátory (Pt, Pd, Ni) pro kontinuální provoz >10 000 h	7–8	Pilotní provozy (Chiyoda, Hydrogenious) potvrzují životnost v řádu let, avšak optimalizace odolnosti vůči otravám stále probíhá.	[5], [46]
Hydrogenační/dehydrogenační moduly do 1 t H₂/den	7–8	Komerčně dodávané kontejnery (Hydrogenious „LOHC Release Unit“) pracují v Německu, Belgii, Nizozemsku.	[44]
Velké dehydrogenační bloky (≥ 10 t H₂/den)	6	Průmyslový design existuje, ale ještě neběží trvalý komerční provoz.	[31], [45]

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Logistika cisternami/železnici uvnitř kontinentu	8–9	Manipulace s toluenem a podobnými aromáty je běžná v petrochemii. ADR/RID normy jsou zavedeny.	[5], [24]
---	-----	--	-----------

POKRAČOVÁNÍ TABULKA 4.2.

Oblast/dílčí technologie	Současný TRL	Stručné odůvodnění	Zdroj
Námořní přeprava MCH (tankery)	7	Pilot SPERA Hydrogen (Brunej – Japonsko, 2020–2021) přepravil více než 200 t MCH. Komerční linka se připravuje.	[45], [46]
Integrovaný řetězec elektrolýza-LOHC-spotřeba H₂	5–6	HySTOC a další projekty EU validují regionální řetězec, ale plně komerční multi-GW škála zatím chybí.	[44]
Malé ostrovní/mobilní aplikace <100 kg H₂	4–5	Probíhají prototypy (mikrosítě, vojenské kontejnery). Čeká se na zlevnění kompaktních reaktorů a hořáků.	[31]

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.2 Popis způsobu skladování

Technologie kapalných organických nosičů vodíku založená na dvojici toluen–MCH využívá reverzibilní chemickou přeměnu aromatického toluenu na plně hydrogenovaný MCH. V hydrogenačním reaktoru se k toluenu za teplot zhruba 150–200 °C a tlaku kolem 10–30 bar, za přítomnosti platinových, palladiových či niklových katalyzátorů, přidávají tři moly vodíku. Vzniká kapalina s objemovou hustotou asi 47 kg vodíku na metr krychlový, která zůstává stabilní při běžné teplotě i tlaku a lze ji pumpovat, skladovat nebo převážet stejně jako běžná ropná paliva. Po dovozu do místa spotřeby se MCH ohřeje na 200–350 °C, v katalytickém dehydrogenačním reaktoru se uvolní vodík a regenerovaný toluen se vrací do cyklu [48], [49], [50], [51].

Na tuto základní reakční dvojici navazuje i samotné uspořádání technologie. Typická linka se skládá ze zásobníku vybitého toluenu, hydrogenační jednotky, skladovacích nádrží či transportních cisteren s MCH, dehydrogenační jednotky, systému pro čištění a distribuci vodíku a nádrže regenerovaného toluenu. Aby se maximálně využilo dodané teplo, proudy horkých plynů z dehydrogenace se vedou přes výměníky k předehřevu vstupujícího MCH i k ohřevu hydrogenační sekce. Přesto zůstává dehydrogenace energeticky nejnáročnějším krokem. Účinnost proto výrazně stoupá, pokud lze zapojit odpadní teplo z rafinerií, chemiček či elektráren. Z energetického hlediska je hydrogenace toluenu na methylcyklohexan (MCH) výrazně exotermní proces s uvolněním přibližně –204 kJ/mol H₂, zatímco zpětná dehydrogenace je silně endotermní a vyžaduje zhruba 204 kJ/mol H₂. Celkově je tak pro uvolnění 1 kg vodíku potřeba přibližně 8–10 MJ tepla, přičemž účinnost celého cyklu se v praxi pohybuje kolem 35–45 %. Hydrogenace probíhá při 150–200 °C a tlacích 3–7 MPa, zatímco dehydrogenace vyžaduje 300–350 °C [48], [52], [53], [54], [55].

Díky kapalně povaze nosiče jsou prostorové požadavky úložišť příznivé. Hustota uloženého vodíku v methylcyklohexanu (cca 47 kg H₂/m³) sice nedosahuje úrovně kapalného vodíku (≈71 kg H₂/m³), ale výrazně převyšuje hustotu stlačeného vodíku při 350 bar (≈20 kg/m³) i 700 bar (≈41 kg/m³). Výhodou LOHC tedy není absolutní energetická hustota, ale možnost skladování při běžném tlaku a teplotě v nádržích libovolného tvaru, podobně jako u konvenčních kapalných paliv, bez nutnosti kryogenního chlazení či tlakových systémů. Například pro denní kapacitu jedné tuny vodíku postačí trojice horizontálních nádrží o objemu zhruba 70 m³, zatímco pro strategické zásoby lze opětovně využít i solné kaverny nebo jiné podzemní zásobníky původně určené pro ropu či naftu. Současně logistika těží z toho, že toluen i MCH splňují běžné přepravní normy ADR a RID, a tak je lze přepravovat běžnými cisternami po silnici či železnici. Pilotní projekt SPERA Hydrogen navíc ukázal, že tanker s MCH zvládne mezikontinentální trasu bez ztrát a bez kryogenní izolace [36], [37], [38], [39].

Na prostorové výhody plynule navazuje i otázka škálovatelnosti. Menší modulární jednotky s výkonem stovek kilogramů vodíku denně se dodávají jako kontejnerové sestavy pro plnicí stanice či provozy se střední spotřebou. Větší blokové reaktory s kapacitou desítek tun vodíku denně jsou zatím demonstrativní, avšak jejich potenciál spočívá v tom, že by mohly sloužit jako sezónní úložiště

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

nebo pro potřeby národní strategické rezervy. Díky nízkému tlaku ve skladovacích nádržích lze zvyšovat kapacitu jednoduše přidáním dalších nádrží, aniž by bylo nutné investovat do tlakově odolných konstrukcí [31], [44], [45].

Tato flexibilita zřetelně ovlivňuje i rozhodování, zda vodík vyrábět centrálně, nebo přímo v místě spotřeby. Pokud je k dispozici levná elektřina a teplo, vyplatí se centrální model – vodík z elektrolýzy se zadrží v toluenu a ve formě MCH se přepraví k odběrateli. Naopak v chemických areálech či rafineriích, kde již existuje horký parní okruh, dává smysl lokálně vyrobený vodík ihned „nabít“ do toluenu a minimalizovat přepravovaný objem [31], [44].

Souhrnně lze říct, že systém toluen–MCH představuje vysoce flexibilní, prostorově úsporné a logisticky kompatibilní řešení pro skladování a přepravu vodíku. Jedinou výraznou překážkou rychlého rozšíření zůstává energetická náročnost dehydrogenace, která zvyšuje požadavky na katalyzátory a zdroje tepla. Právě na její snížení se dnes koncentruje největší část výzkumu a vývoje.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.3 Popis zpětného získání vodíku

Při zpětném získání vodíku z methylcyklohexanu (MCH) probíhá endotermní proces dehydrogenace, při kterém se MCH přeměňuje zpět na toluen a vodík. Uvolněný vodík je následně čištěn a využíván pro energetické nebo průmyslové účely, zatímco regenerovaný (vybitý) toluen zůstává v kapalné formě a je obvykle přepravován zpět do hydrogenačního centra, kde se znovu „nabíjí“ vodíkem. Tento uzavřený materiálový cyklus je jednou z hlavních výhod LOHC systému – kapalný nosič tak může cirkulovat mezi místem výroby a spotřeby vodíku opakovaně, po mnoho cyklů bez významné ztráty [31], [34], [43].

Proces skladování a uvolňování vodíku s použitím toluenu jako kapalného organického nosiče vodíku (LOHC) se skládá z následovných kroků (Obrázek 4.3):

Hydrogenace

Toluen (C_7H_8) reaguje s vodíkem za vyšší teploty (obvykle 150–200 °C, v závislosti na typu katalyzátoru) a v přítomnosti katalyzátoru (např. na bázi Pt, Pd, Ni). Výsledkem je vznik MCH (C_7H_{14}), který slouží jako „nabitá“ forma LOHC [48], [49].

Transport/skladování

MCH je stabilní kapalina při okolní teplotě a tlaku, je ji možné dlouhodobě skladovat v nádržích nebo přepravovat cisternami či tankery [56], [57].

Dehydrogenace

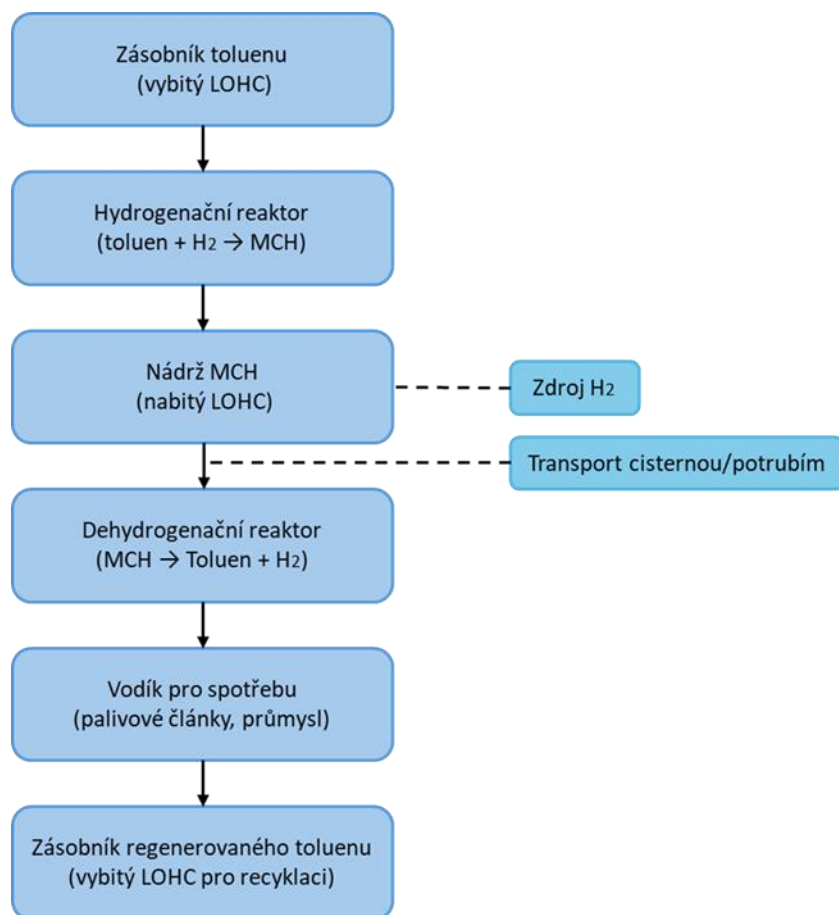
V místě spotřeby se MCH zahřeje na vyšší teplotu (typicky 200–350 °C) v dehydrogenačním reaktoru, kde se opět uvolní vodík. Zároveň se regeneruje toluen, který lze vracet zpět do cyklu hydrogenace [50], [51].

Energetická náročnost procesu

Proces zpětného získání vodíku z methylcyklohexanu (MCH) je silně endotermní. Dehydrogenace MCH na toluen vyžaduje přibližně 204 kJ/mol H_2 , což odpovídá zhruba 8–10 MJ tepla na každý kilogram uvolněného vodíku. Tato energie musí být dodána ve formě tepla, obvykle při teplotách 300–350 °C, což představuje dominantní energetickou zátěž celého LOHC cyklu.

V praxi se část tepla z dehydrogenace využívá pro předehřev vstupního proudu a pro provoz hydrogenační sekce, čímž se částečně snižují ztráty. I přesto je celková účinnost cyklu (hydrogenace + dehydrogenace) obvykle pouze 35–45 %, podle míry tepelné integrace a použité katalytické technologie. Z toho důvodu se výzkum zaměřuje na nižší provozní teploty, účinnější katalyzátory a rekuperaci odpadního tepla z jiných průmyslových procesů [31], [34], [35].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku



OBRÁZEK 4.3: BLOKOVÉ SCHÉMA PROCESU.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.4 Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích

Nosič toluen–MCH lze, alespoň teoreticky, začlenit přímo do vozidla, a slouží tak jako palivová nádrž, z níž se vodík uvolňuje „on board“. V praxi to znamená, že v podvozku se místo vysokotlakých lahví nebo kryogenního tanku nachází klasická kapalná nádrž s MCH. Za ní je umístěn kompaktní dehydrogenační reaktor. Vzniklý vodík je následně veden buď do palivového článku, nebo do spalovacího motoru uzpůsobeného pro H_2 . Regenerovaný toluen se akumuluje v oddělené nádrži a při tankování se znovu nahradí MCH.

V současnosti se však tento koncept považuje spíše za laboratorní kuriozitu než realistickou alternativu. Hlavním problémem je vysoká teplotní náročnost dehydrogenace (nad 300 °C), která vyžaduje složité tepelně-izolační a bezpečnostní systémy, čímž výrazně roste hmotnost i cena vozidla. Celková účinnost „on-board“ systému se pohybuje pod 30 %, protože pouze část odpadního tepla z motoru či palivového článku lze využít pro uvolnění vodíku.

Z tohoto důvodu se koncept on-board LOHC zatím neuplatnil mimo experimentální prototypy a je považován za technologicky i ekonomicky nevhodný pro běžnou mobilitu [33], [58], [59].

Využití k pohonu

Silniční nákladní vozidla a autobusy – japonské konsorcium vedené Toyotou demonstrovalo těžký tahač, který při jízdě využívá palivové články zásobené vodíkem z on-board dehydrogenační jednotky (přibližně 10 kg H_2 /h). Při dálničním režimu teplo z palivových článků dostahuje k udržování reaktoru na 230 °C. V městském provozu pomáhá elektrický topný patron [60].

Námořní doprava – studie porovnaly LOHC, stlačený a kapalný vodík pro kontejnerovou loď. Při 12 uzlové rychlosti vychází spotřeba tepla na dehydrogenaci kolem 4 % energetického obsahu paliva, což lze v lodním motoru pokrýt odpadním teplem z chladiče a výfukových plynů. Nádrž na MCH je objemově větší než u nafty, ale stále se vejde do stávajícího prostoru C-tanku [61], [62].

Železniční trakce – německé DB Energie testuje LOHC lokotraktor, kde 220 kW palivový článek napájí trakční motory a teplo z chladicí kapaliny drží 25 kW dehydrogenační reaktor na provozní teplotě. Simulace prokázala, že během 800 km trasy lze udržet energetickou rovnováhu bez externího přitápění [63], [64].

Letecké aplikace – pro letecký sektor se zvažuje spíše hybrid. MCH jako nákladně uložená energie, vodík po uvolnění napájí palivový článek, jenž kryje palubní elektřinu letounu (tzv. More-Electric Aircraft) [65], [66].

Technické a bezpečnostní výzvy

Přestože první prototypy potvrzují technickou proveditelnost, stále zbývá vyřešit tři hlavní problémy. Prvním je rychlý náběh reaktoru. Předehřev z okolních 25 °C na 230 °C trvá v kompaktní jednotce několik minut, což je příliš dlouho pro osobní automobil. Druhým je degradace katalyzátoru v cyklech start-stop, již urychlují teplotní rázy a nečistoty ve vodíku. Třetím problémem jsou úzká

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

bezpečnostní okna. Toluen i MCH jsou velmi hořlavé, a proto musí být palivová cesta striktně oddělena od horké části reaktoru [67].

Perspektiva dalšího vývoje

Aktuální simulace agentury DNV naznačují, že LOHC s on-board dehydrogenací má šanci stát se ekonomicky konkurenceschopným v těžké námořní dopravě kolem roku 2035, pokud se cena platinových katalyzátorů sníží o 50 % a systémová účinnost překročí 45 % [68], [69]. V námořní dopravě je tento koncept realistický především díky možnosti využití odpadního tepla z lodních motorů a velkému prostoru pro palivové a reaktorové systémy. Naopak v pozemní dopravě, zejména u osobních i nákladních vozidel, se LOHC nejeví jako prakticky využitelná technologie. Důvodem jsou nízká energetická účinnost (obvykle pod 30 %), vysoká hmotnost reaktoru a nádrží a také pomalejší dynamika reakce, která znemožňuje rychlou odezvu při jízdě. V osobních automobilech jednoznačně převládají bateriové systémy nebo 700 barové tlakové nádrže, zatímco pro nákladní dopravu je perspektivnější přímé využití stlačeného nebo kapalného vodíku. LOHC tak zůstává zajímavé především pro námořní a stacionární aplikace, nikoliv pro běžnou silniční mobilitu [60].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.5 Aplikace v podmínkách České republiky

Česká republika disponuje poměrně dobře rozvinutou rafinérsko – petrochemickou infrastrukturou, kterou lze pro LOHC technologie využít bez zásadních stavebních zásahů. Oba rafinérské závody skupiny ORLEN Unipetrol, zejména v Litvínově, ale i Kralupech nad Vltavou, produkují ročně zhruba 90 tisíc tun vodíku primárně z výroby parciální oxidace ropných zbytků a zároveň už provozují rozsáhlé tankové hospodářství pro aromatické uhlovodíky. I když by se i tento vodík dal použít k částečné dekarbonizaci, evropská legislativa do budoucna počítá primárně s vodíkem, který bude vyroben za pomoci elektrické energie z obnovitelných zdrojů. Proto na ploše závodu v Záluží u Litvínova postaví v následujících letech elektrolyzátor, který bude zásoben ekologickou energií z fotovoltaické elektrárny. Vodík plánuje Orlen spotřebovávat přímo v rafinerii k ozelenění výroby konvenčních paliv [70].

Chemické areály v Pardubicích, Ostravě nebo Neratovicích rovněž disponují skladovacími nádržemi a přípojnými kolejemi, takže by mohly sloužit jako regionální hydrogenační huby pro přeměnu toluenu na MCH. V současnosti však v Česku chybí průmyslový dehydrogenační reaktor. Jeho instalace by představovala hlavní investiční položku pro sezónní ukládání vodíku [71].

Výhody spočívají zejména v možnosti zapojit stávající nádrže a logistickou flotilu schválenou podle ADR/RID, takže odpadá zdoluhavé povolování tlakových zásobníků. Druhým plusem je, že MCH lze do národních nebo regionálních skladů dopravit po železnici bez boil-off ztrát, což je atraktivní alternativa k případnému (a zatím budoucímu) potrubí čistého vodíku [72].

Nevýhodou jsou náklady na nový dehydrogenační blok o kapacitě 10 t H₂/den, který se odhaduje na 35–45 mil. EUR v závislosti na volbě katalyzátoru, přičemž provozní náklady silně závisí na ceně tepla. Dalším rizikem je fakt, že Česká republika nedisponuje solnými kavernami. Pro dlouhodobé skladování MCH proto připadá v úvahu pouze povrchové tankové hospodářství, případně využití stávajících ropných skladů a nádrží, jejichž celková kapacita v České republice činí dle údajů MPO přibližně 1,4 mil. m³ [73], [74].

Rozhodovací analýza ukazuje, že pro čistě sezónní akumulaci (>1 GWh H₂) je LOHC ekonomicky výhodnější než skladování vodíku ve vysokotlakých kompozitních lahvích. Uvedená hodnota úrovnových nákladů (LCOH ≈ 4,6 EUR/kg H₂) zahrnuje pouze část spojenou se skladováním a uvolněním vodíku. Tento odhad zároveň platí pro optimální podmínky, kdy je k dispozici odpadní teplo z jiných procesů (např. z chemicky nebo elektrárny) a cena toluenu zůstává stabilní. Pokud by však bylo nutné vyrábět teplo dedikovaným plynovým kotlem, LCOH vzroste na úroveň kolem 7 EUR/kg H₂, což již činí technologii na hranici ekonomické konkurenceschopnosti. Je proto pravděpodobné, že reálné náklady v průmyslovém měřítku budou spíše vyšší v závislosti na ceně energie, využití zařízení a ztrátách v dehydrogenačním cyklu [75], [76].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Pro plné využití potenciálu by bylo nutné:

- vybudovat alespoň jeden centrální dehydrogenační blok v Severočeském nebo Moravskoslezském kraji,
- uzavřít dlouhodobé kontrakty na odběr odpadního tepla z tepláren či oceláren,
- legislativně upravit možnost dočasného využití ropných skladů pro MCH a toluen,
- nasadit železniční cisternové linky pro obousměrný tok „nabitého“ a „vybitého“ nosiče.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.6 Účinnost skladování a zpětné konverze

Energetická účinnost systémů LOHC na bázi toluenu je rozhodujícím faktorem jejich životaschopnosti pro skladování a přepravu vodíku ve velkém měřítku. Využití toluenu a MCH jako LOHC je z termodynamického hlediska velice lákavé, avšak je spojeno s poměrně významnými energetickými vstupy [26].

Hydrogenace – k zajištění hydrogenace toluenu je třeba udržovat proces při vyšších teplotách (obvykle nad 150 °C, u některých systémů více) a využívat vhodné katalyzátory. Samotná hydrogenace není energeticky tak náročná jako následná dehydrogenace, ale vyžaduje určitou spotřebu tepla a vodíku [48].

Dehydrogenace – vysoce endotermní proces, který pro uvolnění vodíku spotřebovává tepelnou energii. Systémy pracují při teplotách od 200 °C až do 350 °C (v závislosti na použitém katalyzátoru, tlaku a požadované rychlosti uvolnění H₂). Tato fáze představuje hlavní energetickou zátěž cyklu, protože je nutné kontinuálně dodávat teplo [50].

Účinnost cyklu – celková účinnost LOHC systému často závisí na zdroji tepla pro dehydrogenaci a na možnostech rekuperace tepla. V praxi může dojít ke ztrátám způsobeným chlazením či ohříváním materiálu, neúplnou konverzí nebo degradací katalyzátoru. Reálné studie uvádějí, že účinnost LOHC systémů (podíl užitečné energie uložené ve vodíku a opět získané) se může pohybovat zhruba mezi 30–50 % v závislosti na konkrétním řešení, optimalizaci procesů a využití odpadního tepla [77].

Z hlediska energetické náročnosti to znamená, že pro uložení a zpětné uvolnění 1 kg vodíku je třeba dodat přibližně 8–10 MJ tepla ($\approx 2,2$ – $2,8$ kWh/kg H₂) při hydrogenaci a dalších 8–10 MJ ($\approx 2,2$ – $2,8$ kWh/kg H₂) pro dehydrogenaci. Celkově tedy celý cyklus LOHC spotřebuje zhruba 4–6 kWh energie na každý kilogram uloženého a získaného vodíku, což je přibližně dvojnásobek energetické náročnosti zkapalnění vodíku (≈ 10 kWh/kg H₂) [31], [34], [35].

Pokud se do bilance započítá i ztráta účinnosti při přeměně tepla na elektřinu, celková round-trip účinnost LOHC systému klesá na 30–45 %, zatímco u tlakového skladování činí 70–85 % a u zkapalněného vodíku kolem 60 %. Proto je LOHC výhodné především tam, kde je k dispozici levné nebo odpadní teplo a požadováno dlouhodobé, bezpečné skladování [31], [34], [35].

Vzhledem k těmto skutečnostem se intenzivně zkoumají nové katalyzátory (například s menším obsahem drahých kovů), optimalizace reaktorů (minimalizace tepelných ztrát) a také využití odpadního tepla z jiných průmyslových procesů k zefektivnění dehydrogenačního kroku [26].

Celková energetická účinnost systému závisí na několika faktorech

Účinnost katalyzátoru – typ použitého katalyzátoru ovlivňuje kinetiku reakce a spotřebu energie [27].

Optimalizace procesu – pokroky v konstrukci reaktoru a strategiích integrace tepla mohou výrazně zlepšit energetickou účinnost [78].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Podmínky skladování – správná izolace a regulace teploty snižují ztráty energie při skladování a přepravě [52].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.7 Ekonomické aspekty

Ekonomická proveditelnost použití toluenu jako kapalného organického nosiče vodíku (LOHC) závisí na různých faktorech, včetně kapitálových (CAPEX) a provozních výdajů (OPEX).

Investiční náklady (CAPEX)

Reaktory a katalyzátory – pořízení hydrogenačního a dehydrogenačního reaktoru představuje jednu z největších položek v investičních nákladech LOHC systému [27], [58]. Podle detailních techno-ekonomických studií se celkové kapitálové výdaje (CAPEX) pro dehydrogenační jednotku s kapacitou cca 300 Nm³ H₂/h ($\approx$ 27 kg H₂/h) pohybují mezi 1,5–2,5 mil. EUR, zatímco hydrogenační jednotka obdobné kapacity dosahuje přibližně 1,0–1,8 mil. EUR [32]. Pro větší průmyslové systémy (řádově 1 000 Nm³ H₂/h, tedy $\approx$ 90 kg H₂/h) pak celkové investiční náklady dosahují 4–6 mil. EUR, přičemž 40–50 % tvoří samotné reaktory a katalyzátory [32], [34]. Náklady jsou silně ovlivněny typem katalyzátoru – platinové nebo palladiové katalyzátory tvoří 20–30 % CAPEX, přičemž jejich cena dosahuje 50 000–70 000 EUR/kg aktivního kovu [79]. Celkový CAPEX pro kompletní LOHC linku (hydrogenace + dehydrogenace + skladování + čištění + toluenový okruh) se v průmyslovém měřítku pohybuje v rozmezí 1 500–2 500 EUR na 1 kg H₂ denní kapacity [35].

Skladovací nádrže a infrastruktura – pro provoz LOHC systému je nutné vybudovat dostatečně velké zásobníky jak na MCH, tak na regenerovaný toluen. Z hlediska konstrukce lze použít obdobné technologie jako u skladování ropy nebo jejích derivátů, ovšem s drobnými úpravami: nádrže musí mít plynotěsné víko, těsnění odolná vůči aromatickým uhlovodíkům a systém inertizace dusíkem. Podle průmyslových odhadů se náklady na takové nádrže pohybují asi o 10–20 % výše než u běžných ropných skladů, především kvůli požadavkům na bezpečnost a materiálovou kompatibilitu. Stávající infrastrukturu lze přitom s menšími úpravami adaptovat i pro LOHC systémy, což snižuje celkové investiční náklady [34], [80], [81].

Regulační a bezpečnostní zařízení – LOHC systém vyžaduje sofistikovanou instrumentaci pro řízení teplot, tlaků a průtoků (např. řídicí systém SCADA) [45].

Provozní náklady (OPEX)

Energie na dehydrogenaci – největším provozním výdajem bývá dodávka tepla pro dehydrogenační reaktor. V závislosti na teplotě (200–350 °C) a účinnosti izolací může jít o značnou položku [26]. Pro uvolnění 1 kg vodíku z methylcyklohexanu je potřeba přibližně 8–10 MJ tepla ($\approx$ 2,2–2,8 kWh/kg H₂). Při využití zemního plynu činí náklady asi 0,25–0,40 EUR/kg H₂, při elektrickém ohřevu až 0,6–0,8 EUR/kg H₂, zatímco při využití odpadního tepla mohou klesnout pod 0,1 EUR/kg H₂. Dodávka tepla tak představuje 30–50 % celkových provozních nákladů LOHC systému [31], [35].

Katalyzátorová obnova – katalyzátory mohou časem degradovat (mechanické opotřebení, zanášení, otrava katalyzátoru nečistotami). Je nutná periodická výměna nebo regenerace [51], [82].

Údržba a provoz zařízení – pravidelné inspekce reaktorů, bezpečnostních ventilů, senzorů úniku a dalšího vybavení patří do standardní rutiny údržby [58].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Cena toluenu a MCH

Cena vstupního toluenu se řídí tržními podmínkami na ropném trhu a pohybuje se kolem 900–1 200 EUR/t (cca 1,0–1,2 EUR/kg). Po hydrogenaci na methylcyklohexan (MCH) tak jedna tuna nosiče obsahuje asi 62 kg vodíku, což odpovídá přibližně 16 EUR za 1 kg uloženého vodíku při prvním cyklu [50].

Toluen je však možné opakovaně využít po více než 300–500 cyklů hydrogenace/dehydrogenace bez významné degradace, takže náklady na jeho pořízení představují převážně jednorázovou investici. Díky tomu se cena nosiče promítá do celkových nákladů na vodík (LCOH) jen minimálně, obvykle v řádu jednotek procent [81].

Posouzení finanční životaschopnosti technologie LOHC toluenu zahrnuje analýzu potenciální návratnosti investice na základě klíčových ukazatelů výkonnosti, jako je doba návratnosti, provozní zisk a poptávka po vodíku.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.8 Ekologické aspekty

Skladování vodíku v toluenu jako kapalném organickém nosiči vodíku (LOHC) představuje specifické environmentální a emisní výzvy, které si zaslouží komplexní zkoumání. Intenzita emisí během skladování a reverzních konverzních procesů, které zahrnují hydrogenaci a dehydrogenaci toluenu, jsou kritickými faktory při hodnocení udržitelnosti tohoto přístupu. Z pohledu životního cyklu vyplývá, že největší ekologickou zátěž systému toluen–MCH představují dvě fáze: uložení vodíku (hydrogenace) a zpětná konverze (dehydrogenace). Samotné dlouhodobé skladování v kapalně formě je prakticky bezemisní, protože nedochází k únikům vodíku ani k energetickým ztrátám typu boil-off [25].

Emisní náročnost při ukládání

Ekologickou bilanci systému toluen–MCH určují především fáze, v nichž se do cyklu dodává externí energie. Pro uložení 1 kg vodíku do methylcyklohexanu je potřeba dodat přibližně 8–10 MJ tepla ($\approx 2,2\text{--}2,8 \text{ kWh/kg H}_2$), což představuje hlavní energetickou zátěž celého cyklu. Během hydrogenace vzniká emisní zátěž zejména spalováním paliva pro ohřev reaktoru a výrobou katalyzátorů. Pokud se k ohřevu používá zemní plyn, odpovídá to emisím přibližně 0,6–0,8 kg CO₂ na 1 kg uloženého vodíku, zatímco využití odpadního tepla z průmyslu nebo elektro-ohřev z přetoků obnovitelné elektřiny může tuto hodnotu snížit až na třetinu. Intenzita emisí při skladování vodíku v toluenu je ovlivněna také účinností použitých hydrogenačních katalyzátorů. Účinné katalytické systémy hrají významnou roli při minimalizaci emisí během procesu hydrogenace. Výzkum ukázal, že použití katalyzátorů s jedním aktivním místem, jako je platina na nosiči z oxidu ceričitého, může zvýšit selektivitu hydrogenace a současně snížit tvorbu vedlejších produktů, čímž se snižují i emise CO₂ spojené s celým cyklem. V současném portfoliu tvoří katalyzátor zhruba 8 % celkové uhlíkové stopy hydrogenační fáze [25], [83], [84], [85].

Emisní náročnost zpětné konverze

Zpětná konverze vodíku je řádově náročnější. Dehydrogenace při 200–350 °C vyžaduje dvojnásobek tepelné energie oproti fázi nabíjení. Pokud se teplo dodává zemním plynem, emise se pohybují kolem dvou kilogramů CO₂ na kilogram vodíku. Při využití vysokoteplotního odpadního tepla z hutí nebo cementáren lze tuto hodnotu zredukovat pod jeden kilogram. Kritickým faktorem zůstává účinnost reaktoru. Pokud se součinnost tepelné rekuperace zvýší ze 40 % na 70 %, klesne uhlíková stopa dehydrogenace o téměř třetinu. Proces dehydrogenace může být narušen otravou katalyzátoru a tvorbou nežádoucích vedlejších produktů. Jakákoli neefektivita katalýzy dehydrogenace může vést ke zvýšeným emisím, zejména pokud nejsou zavedeny adekvátní systémy zpětného získávání odpadu pro zpracování uvolněných vedlejších produktů [25], [33], [84], [86], [87].

Možnosti mitigace

Kromě integrace průmyslového tepla se jako nejúčinnější opatření ukazují elektricky vyhřívané reaktory napojené přímo na fotovoltaiku nebo větrné farmy a aplikace bimetalických katalyzátorů

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

(Ni–Ru) s nižší výrobní stopou. Emise spojené s dopravou kapalného nosiče zůstávají zanedbatelné, dokud logistické trasy nepřesáhnou několik tisíc kilometrů. Při evropských vzdálenostech přidávají méně než pět setin kilogramu CO₂ na kilogram vodíku. Z regionálního pohledu se tedy největší ekologické přínosy projeví tam, kde existují (i) významné zdroje odpadního tepla, (ii) sezónní přetoky obnovitelné elektřiny a (iii) dostatečně krátké logistické trasy, aby emise z dopravy toluenu–MCH zůstaly zanedbatelné [83], [88], [89].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.9 Strategická a bezpečnostní opatření

Reaktivita toluenu je ovlivněna jeho aromatickou strukturou a připojenou methylovou skupinou, která zvyšuje elektronovou hustotu na kruhu, takže je náchylnější k oxidaci [24].

Mezi hlavní bezpečnostní problémy spojené s toluenem při skladování vodíku patří:

Hořlavost a výbušnost směsí – toluen je vysoce hořlavá kapalina, která tvoří se vzduchem výbušné směsi. Dolní mez výbušnosti (LEL) ve vzduchu je přibližně 1,2 % obj. a horní mez výbušnosti (UEL) přibližně 7 % obj [24].

Toxicita – vysoké koncentrace par mohou způsobit podráždění sliznic, při delším vdechování může být ovlivněn centrální nervový systém. Je proto nutné zajistit dostatečné větrání a používat osobní ochranné prostředky [24], [90].

Reaktivita – relativně stabilní při normální teplotě, i když reaguje s oxidačními činidly. V přítomnosti katalyzátorů (např. Pt, Pd, Ni) a při vyšších teplotách (100–200 °C a více) dochází k hydrogenaci na MCH [24], [91].

Skladování a manipulace – skladuje se ve vzduchotěsných obalech, mimo dosah zdrojů tepla a otevřeného ohně. Při přepravě větších objemů (cisterny, IBC) je třeba dodržovat předpisy pro klasifikaci a označování podle ADR/RID. Z hlediska koncepce LOHC je důležité mít k dispozici zařízení pro bezpečné provádění dehydrogenace/metylace a bezpečnostní opatření pro manipulaci s vodíkem [24].

Bezpečnost je jedním z klíčových faktorů při práci s jakýmkoli nosičem vodíku, zejména pokud se jedná o rozsáhlé aplikace v energetice nebo dopravě [24].

Manipulace s toluenem a MCH – oba jsou hořlavé kapaliny s relativně nízkou (toluen) až střední (MCH) těkavostí. Při úniku a odpařování vznikají výbušné směsi se vzduchem, je tedy nutné pracovat v dobře větraném prostředí a předcházet zdrojům vznícení. Při vdechnutí vysokých koncentrací mohou páry toluenu způsobovat zdravotní potíže (dráždivost, narušení CNS). Proto se doporučují osobní ochranné pomůcky (roušky, respirátory, rukavice) [92].

Reaktivita a chemické riziko – toluen i MCH jsou stabilní při běžných podmínkách, avšak v kombinaci s oxidačními činidly mohou reagovat bouřlivě. Při hydrogenaci a dehydrogenaci se pracuje s vysokou teplotou a často i s tlakovým vodíkem. Proto je nutné zajištění pevných uzavřených reaktorů a přítomnost vhodných bezpečnostních ventilů [91].

Environmentální hledisko – toluen je toxický pro životní prostředí, především pro vodní organismy, pokud dojde k úniku většího množství. Ve vyšších koncentracích může vést ke kontaminaci půdy či podzemních vod. Při správně uzavřeném LOHC cyklu by se toluen opakovaně využíval a k jeho únikům by nemělo docházet. Přesto je důležité myslet na dostatečnou kontrolu těsnosti a monitoring případných emisí. Při spalování odpadních proudů (např. v nouzových případech)

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

mohou vznikat emise oxidů uhlíku a jiných nebezpečných látek, proto je vhodné zajistit pokročilé filtrační systémy [93].

Z celkového hlediska tedy platí, že LOHC založený na toluenu může přispět k bezpečnější a efektivnější distribuci vodíku ve srovnání s vysokotlakovými či kryogenními metodami, avšak vyžaduje důsledná opatření v oblasti ochrany zdraví a životního prostředí [24], [91].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.10 Legislativní omezení

Toluen je v různých mezinárodních regulačních rámcích klasifikován jako nebezpečná látka kvůli své hořlavosti a potenciálním účinkům na zdraví. Předpisy upravující jeho skladování, manipulaci a přepravu mají zásadní význam pro zajištění bezpečnosti při skladování vodíku [24], [91], [94].

Zákonné předpisy

Evropská unie – nařízení REACH a CLP definují toxikologické a ekotoxikologické parametry. Dále se uplatňují předpisy ADR pro silniční přepravu nebezpečných látek [91].

Mezinárodní úroveň – UNECE koordinuje mezinárodní dohody týkající se přepravy nebezpečných látek. Pro námořní transport se řídíme předpisy IMDG [94].

Hygienické a bezpečnostní limity

Pro práce s toluenem a MCH existují stanovené expoziční limity na pracovišti (např. PEL, NPK-P). Při překročení těchto hodnot se vyžaduje použití osobních ochranných prostředků (respirátory, rukavice, ochranné brýle) [24].

Omezení při manipulaci

Toluen i MCH jsou hořlavé kapaliny. Během manipulace hrozí riziko úniku par, tvorby výbušných směsí se vzduchem a následného vznícení. Veškerá zařízení (skladovací nádrže, reaktory na dehydrogenaci/hydrogenaci) musí splňovat technické normy z hlediska odolnosti vůči tlakům, teplotám a chemické korozi. Pravidelná údržba zařízení a detekce netěsností (např. monitorování par) jsou nutné ke snížení rizika havárií [92].

Ekologické aspekty

Při úniku do životního prostředí může toluen významně kontaminovat vodní zdroje a půdu. To vyžaduje striktní havarijní plány a dostatečnou ochranu (např. zachytné vany, monitorovací systémy). Z hlediska LOHC se předpokládá uzavřený cyklus s minimálními ztrátami, avšak i tak je důležité dbát na ochranu proti únikům [28], [93].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.11 Technická a technologická omezení

Provoz kapalného organického nosiče vodíku na bázi toluenu a MCH naráží na řadu technických limitů, které souvisejí s teplotním režimem, katalyzátory, materiálovou kompatibilitou a řízeními bezpečnostních zón. Nejnáročnějším krokem zůstává dehydrogenace. Vyžaduje stabilní provozní teplotu alespoň 200 °C a účinnou rekuperaci tepla, jinak klesá celková energetická bilance pod 40 %. Reaktorová lože musejí odolávat termomechanickým cyklům a katalytickému koksování. Životnost běžných Pt/Al₂O₃ loží činí v průmyslové simulaci 8 000–12 000 h, což vyžaduje přibližně jednou za tři roky výměnu nebo reaktivaci vložky. Další technickou překážkou je dlouhý náběh zařízení. Od studené startovní teploty k plnému výkonu trvá kompaktním jednotkám 15–30 min, což vylučuje jejich použití pro osobní automobily a dynamické špičkové služby. Systém rovněž citlivě reaguje na obsah síry a dusíku ve vodíku i v nosné kapalině. Nečistoty nad 5 ppm snižují aktivitu katalyzátoru již po několika stech hodinách provozu [27], [95], [96], [97], [98].

Z hlediska materiálové kompatibility je nutné používat těsnění a potrubí odolné proti aromatům při 250 °C – nejčastěji austenitickou ocel třídy 1.4404 nebo 1.4571 a grafitová těsnění. Plastové potrubní díly (PE, PP, PA) nejsou povoleny, protože toluen způsobuje bobtnání a ztrátu pevnosti. Pro skladovací nádrže se doporučují ocelové pláště s vnitřním epoxidovým nátěrem, je-li zaručena teplota pod 60 °C. Při vyšších teplotách se uplatní nerez nebo smalt [99], [100], [101].

4.11.1 Normy a technická doporučení

Klíčová technická a normativní omezení pro systém toluen–MCH

Beztlaké zásobníky hořlavých kapalin (ČSN 65 0201) – upravuje konstrukci ocelových nádrží na aromatické kapaliny. Požaduje záchytnou jímku s objemem alespoň 110 % největší nádrže a pravidelnou kontrolu těsnosti pláště i dna [102].

Tlaková zařízení a potrubí (Vyhláška MPO 264/2020 Sb. + ČSN EN 13445) – dehydrogenační reaktory a vodíková potrubí pracující nad 0,5 bar spadají obvykle do bezpečnostní kategorie III nebo IV. Vyžadují posouzení shody, periodické revize a evidenci v systému TIČR [103], [104].

Elektrická zařízení v zónách s parou toluenu (ATEX 2014/34/EU + ČSN EN 60079-0/-10-1) – prostor u čerpadel a odvodu nádrží je klasifikován jako Zóna 1 nebo 2. Motory a čidla musejí být v provedení Ex d IIB T3, veškeré spoje uzemněné kvůli statické [105], [106].

Silniční a železniční přeprava (ADR 2025/RID 2025) – toluen (UN 1294) a MCH (UN 1238) musí být převáženy v cisternách typu LGBF s tlakovým odvětráním a pojistnými membránami [107], [108].

Námořní přeprava (IMDG Code) – náklad je zařazen do kódu F-E, S-D. Vyžaduje inertní dusíkovou atmosféru a ochranu proti elektrostatickému výboji [109], [110].

Požární ochrana velkých skladů (NFPA 30) – pro nádrže nad 1 000 m³ doporučuje instalaci pěnových hasicích systémů s fluoroproteinovou pěnou (min. 6 %) [111].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Kvalita vodíku pro palivové články (ISO 14687) – výstupní H_2 po dehydrogenaci musí být dočištěn na max. 5 ppm uhlovodíků a 2 ppm CO, jinak hrozí poškození PEMFC [112].

Pravidla pro procesní teplo (TPG 709 01) – doporučuje využít odpadní páru nebo spalování zemního plynu v katalytických ohřívácích, aby se snížily provozní emise [113].

Globální modelová regulace přepravy (UN TDG 23) – harmonizuje klasifikaci, obalové skupiny a značení nebezpečných látek pro všechny způsoby dopravy, čímž ulehčuje kombinovanou logistiku LOHC [114], [115].

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

4.12 Shrnutí

Toluen se v posledním desetiletí dostal do popředí zájmu jako jeden z klíčových kapalných organických nosičů vodíku zejména díky své schopnosti chemicky vázat vodík formou MCH a poté jej uvolnit zpět procesem dehydrogenace. Tato technologie nabízí atraktivní alternativu ke klasickým metodám skladování vodíku, jako je vysokotlaké nebo kryogenní skladování, která jsou náročná z hlediska bezpečnosti, nákladů i logistiky.

Z chemického hlediska je reakce mezi toluenem a vodíkem reverzibilní, což umožňuje opakované použití nosiče bez významných ztrát. Výhodou systému toluen–MCH je jeho kapalná forma při běžných teplotách a tlacích, což usnadňuje skladování a přepravu pomocí existující petrochemické infrastruktury. Toluen i MCH lze transportovat běžnými cisternami, skladovat v nádržích a manipulovat s nimi při dodržení standardních bezpečnostních předpisů (ADR, RID, REACH).

Technologicky je systém již ve vyspělém stádiu připravenosti (TRL 8–9), zejména v oblasti chemie a logistiky. Hydrogenační i dehydrogenační procesy jsou průmyslově ověřené, nicméně právě fáze dehydrogenace zůstává hlavní překážkou masového rozšíření kvůli vysoké energetické náročnosti. Velké průmyslové reaktory (nad 10 t H₂/den) jsou zatím ve fázi demonstrace a vyžadují stabilní zdroj tepla, optimálně ve formě odpadního tepla z jiných průmyslových provozů.

Z ekonomického pohledu je systém LOHC s toluenem konkurenceschopný především při větších objemech a dlouhodobém skladování, zvláště pokud se podaří integrovat s existující infrastrukturou a využít odpadní teplo. Uvedená hodnota kolem 5 €/kg H₂ odpovídá úrovněm nákladům (LCOH), které zahrnují hydrogenaci, dehydrogenaci, skladování, regeneraci toluenu a dodávku tepla, nikoli však samotnou výrobu vodíku.

Tato hodnota je dosažitelná pouze za výhodných podmínek – při využití odpadního tepla, levné elektřiny a velkokapacitním provozu. V současnosti se reálné LCOH pohybují spíše mezi 6–9 €/kg H₂, zatímco predikce do roku 2035 při poklesu ceny katalyzátorů a zvýšení účinnosti naznačují možnost poklesu pod 5 €/kg H₂.

Z pohledu České republiky je LOHC na bázi toluenu perspektivní hlavně pro sezónní akumulaci zeleného vodíku v obdobích rozdílné výroby a spotřeby elektřiny z obnovitelných zdrojů, například při letním přebytku solární výroby a zimní poptávce po energii. Existuje zde silná petrochemická základna (Litvínov, Kralupy, Pardubice), kterou lze adaptovat bez nutnosti rozsáhlých investic do nové infrastruktury. Výzvou zůstává vybudování alespoň jednoho průmyslového dehydrogenačního bloku, legislativní úpravy a koordinace logistiky.

Environmentálně má technologie potenciál výrazně snížit emise, pokud se energeticky náročné kroky (zejména dehydrogenace) propojí s obnovitelnými nebo odpadními zdroji energie. Celková uhlíková stopa může být při správném návrhu a provozu pod 1–2 kg CO₂ na kilogram vodíku.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Závěrem lze říct, že systém toluen–MCH jako LOHC je životaschopnou součástí vodíkové ekonomiky, zejména v případech, kdy není dostupná rozsáhlá vodíková infrastruktura, a kdy je cílem sezónní nebo strategické uskladnění vodíku v bezpečné, kapalné formě.

Uvedené skutečnosti ukazují, že technologie uskladnění vodíku prostřednictvím systému toluen–MCH představuje komplexní řešení, jehož přínosy i limity se projevují napříč technickou, energetickou, ekonomickou i infrastrukturní rovinou. Pro vyvážené posouzení této technologie je proto vhodné doplnit detailní popis o strukturované srovnání jejích interních charakteristik a vnějších faktorů ovlivňujících její další rozvoj a uplatnění. Následující SWOT analýza shrnuje klíčové silné a slabé stránky systému a současně identifikuje hlavní příležitosti a hrozby související s jeho implementací v praxi, zejména v kontextu energetických a průmyslových podmínek České republiky (Obrázek 4.4).

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Kapalná forma při normální teplotě a tlaku – umožňuje snadnou manipulaci, skladování a přepravu bez nutnosti vysokotlakých nebo kryogenních systémů. Využití stávající infrastruktury pro kapalná paliva (nádře, potrubí, cisterny, tankery), což výrazně snižuje investiční náklady. Vysoká úroveň bezpečnosti ve srovnání s plyným či kapalným vodíkem – absence extrémních tlaků a velmi nízkých teplot. Reverzibilita chemické reakce (toluen $\leftrightarrow$ methylcyklohexan). Dlouhodobá chemická stabilita nosiče, minimální samovolné ztráty a žádný efekt boil-off při dlouhodobém skladování.	Vysoká energetická náročnost dehydrogenace – probíhá typicky při teplotách 200–300 °C a snižuje celkovou účinnost cyklu. Použití drahých katalyzátorů (Pt, Pd) s omezenou životností a rizikem deaktivace, což zvyšuje provozní náklady. Toxicita a hořlavost toluenu, vyžadující přísná bezpečnostní opatření při manipulaci, skladování a přepravě. Dodatečné náklady na regeneraci a údržbu katalyzátorů, zejména při častých provozních cyklech. Nutnost dočišťování vodíku po dehydrogenaci pro aplikace citlivé na čistotu (např. palivové články).
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Vhodnost pro sezónní a strategické skladování vodíku, zejména v energetických systémech s vysokým podílem obnovitelných zdrojů. Integrace s průmyslovým odpadním teplem – může výrazně zvýšit účinnost dehydrogenace a snížit provozní náklady i emise. Podpora projektů LOHC v rámci EU (např. HySTOC, H2SEZON, SPERA Hydrogen) a rostoucí politický tlak na dekarbonizaci. Možnost využití stávajících podzemních zásobníků – solné kaverny nebo bývalé ropné sklady, bez nutnosti jejich zásadní přestavby. Mezikontinentální přeprava vodíku ve formě MCH při okolních podmínkách, bez ztrát a bez kryogenních požadavků.	Přísná legislativa pro nakládání s nebezpečnými látkami (ADR, REACH, Seveso III) – může komplikovat povolená procesy. Kolísání cen toluenu a drahých kovů, silně navázané na globální ropný a komoditní trh. Rizika pro zdraví a životní prostředí v případě úniku nebo nesprávného zacházení s toluenem. Pokles účinnosti systému při nedostatečném zahřívání, špatné tepelné integraci nebo degradaci katalyzátoru. Konkurenční technologie skladování vodíku, zejména tlakové zásobníky, LH₂ nebo nové pevné nosiče s vyšší účinností.

OBRAZÉK 4.4: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ TOLUENU JAKO NOSIČE VODÍKU.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Použité zkratky

Zkratka	Název v českém jazyku
ADR	Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí
CAPEX	Kapitálové náklady
CLP	Klasifikace, označování a balení
CNS	Centrální nervový systém
IBC	Středně velký kontejner
IMDG	Mezinárodní námořní nebezpečné zboží
LCOH	Vyrovnané náklady na vodík
LEL	Dolní mez výbušnosti
LH2	Kapalný vodík
LOHC	Kapalné organické nosiče vodíku
MCH	Methylcyklohexan
NPK-P	Nejvyšší přípustná koncentrace
OPEX	Provozní náklady
OZE	Obnovitelné zdroje energie
PA	Polyamid
PE	Polyetylén
PEL	Přípustný expoziční limit
PEMFC	Palivový článek s membránou pro výměnu protonů
PP	Polypropylén
REACH	Registrace, hodnocení, autorizace a omezování chemických látek
RID	Mezinárodní železniční řád pro přepravu nebezpečného zboží
TIČR	Technická inspekce České republiky
TRL	Technologická připravenost systému
UEL	Horní mez výbušnosti
UNECE OSN	Hospodářská komise OSN pro Evropu

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] P. C. Rao and M. Yoon, "Potential liquid-organic hydrogen carrier (Lohc) systems: A review on recent progress," *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 22, Nov. 2020, doi: 10.3390/en13226040.
- [2] A. Lin and G. Bagnato, "Revolutionising energy storage: The Latest Breakthrough in liquid organic hydrogen carriers," Mar. 19, 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.03.146.
- [3] L. Schlapbach and A. Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications," *Nature* 2001 414:6861, vol. 414, no. 6861, pp. 353–358, Nov. 2001, doi: 10.1038/35104634.
- [4] P. M. Modisha, C. N. M. Ouma, R. Garidzirai, P. Wasserscheid, and D. Bessarabov, "The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers," Apr. 18, 2019, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b00296.
- [5] K. Müller, R. Aslam, A. Fischer, K. Stark, P. Wasserscheid, and W. Arlt, "Experimental assessment of the degree of hydrogen loading for the dibenzyl toluene based LOHC system," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22097–22103, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.196.
- [6] National Center for Biotechnology Information, "Toluene | C₆H₅CH₃ | CID 1140 - PubChem." Accessed: Feb. 24, 2025. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Toluene>
- [7] T. He, Q. Pei, and P. Chen, "Liquid organic hydrogen carriers," Sep. 01, 2015, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jechem.2015.08.007.
- [8] M. Wakisaka and M. Kunitake, "Direct electrochemical hydrogenation of toluene at Pt electrodes in a microemulsion electrolyte solution," *Electrochem commun*, vol. 64, pp. 5–8, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.elecom.2016.01.001.
- [9] D. D. Papadias and R. K. Ahluwalia, "Toluene-MCH as a Two-Way Carrier for Hydrogen Transmission and Storage," Washington, D.C., May 2020.
- [10] L. Shi, S. Qi, J. Qu, T. Che, C. Yi, and B. Yang, "Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier," *Int J Hydrogen Energy*, pp. 5345–5354, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.083.
- [11] Encyclopaedia Beliana, "benzaldehyd | Encyclopaedia Beliana – slovenská všeobecná encyklopédia." Accessed: Feb. 24, 2025. [Online]. Available: <https://beliana.sav.sk/heslo/benzaldehyd>
- [12] Chemical book, "Benzylalkohol | 100-51-6." Accessed: Feb. 24, 2025. [Online]. Available: https://m.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB3852587.htm
- [13] T. Okawara, N. Ikeda, T. Yamasaki, and M. Furukawa, "Facile Reduction of Intermediates from Carboxylic Acids and 6-Nitro-1-(2-nitrophenylsulfonyloxy) benzotriazole with Sodium Borohydride to Alcohols," *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, vol. 36, no. 9, pp. 3628–3631, 1988, doi: 10.1248/CPB.36.3628.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [14] Wilbur S. and Bosch S., "INTERACTION PROFILE FOR: Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX)," May 2004.
- [15] Scientific laboratory supplies, "Methylcyclohexane, analytical standard." [Online]. Available: <https://www.scientificlabs.co.uk/product/volatiles-semivolatiles-standards/66294-5ML>
- [16] National Center for Advancing Translational Sciences, "DIBENZYL TOLUENE." [Online]. Available: <https://drugs.ncats.io/drug/4CIN13K9HZ>
- [17] P-LAB, "o-NITROTOLUEN." [Online]. Available: <https://www.p-lab.cz/ioi-nitrotoluen>
- [18] M. Hurskainen, "Liquid organic hydrogen carriers (LOHC)," Dec. 2019.
- [19] M. Niermann, S. Drünert, M. Kaltschmitt, and K. Bonhoff, "Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) – techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain," *Energy Environ Sci*, vol. 12, no. 1, pp. 290–307, Jan. 2019, doi: 10.1039/C8EE02700E.
- [20] M. Hurskainen and J. Ihonen, "Techno-economic feasibility of road transport of hydrogen using liquid organic hydrogen carriers," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 56, pp. 32098–32112, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.186.
- [21] M. J. Evans, D. B. Proud, P. R. Medwell, H. Pitsch, and B. B. Dally, "Highly radiating hydrogen flames: Effect of toluene concentration and phase," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 38, no. 1, pp. 1099–1106, 2021, doi: 10.1016/j.proci.2020.07.005.
- [22] V. Meille and I. Pitault, "Liquid Organic Hydrogen Carriers or Organic Liquid Hydrides: 40 Years of History," *Reactions*, vol. 2, no. 2, pp. 94–101, Jun. 2021, doi: 10.3390/reactions2020008.
- [23] Z. Xie, Q. Jin, G. Su, and W. Lu, "A Review of Hydrogen Storage and Transportation: Progresses and Challenges," Aug. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/en17164070.
- [24] SIGMA-ALDRICH, "SIGMA-ALDRICH SAFETY DATA SHEET," SAINT LOUIS, Feb. 2014.
- [25] L. Chen *et al.*, "Reversible dehydrogenation and rehydrogenation of cyclohexane and methylcyclohexane by single-site platinum catalyst," *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-28607-y.
- [26] R. Singh, M. Singh, and S. Gautam, "Hydrogen economy, energy, and liquid organic carriers for its mobility," in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2020, pp. 5420–5427. doi: 10.1016/j.matpr.2020.09.065.
- [27] E. Gianotti, M. Taillades-Jacquín, J. Rozière, and D. J. Jones, "High-Purity Hydrogen Generation via Dehydrogenation of Organic Carriers: A Review on the Catalytic Process," *ACS Catal*, vol. 8, no. 5, pp. 4660–4680, May 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b04278.
- [28] M. Markiewicz *et al.*, "Environmental and health impact assessment of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) systems-challenges and preliminary results," *Energy Environ Sci*, vol. 8, no. 3, pp. 1035–1045, Mar. 2015, doi: 10.1039/c4ee03528c.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [29] S. M. Ibrahim *et al.*, “Hydrogen (H₂)/Toluene (TOL) Separation via One and Two Stages of the Bis(triethoxysily)ethane (BTESE) Membranes,” *Membranes (Basel)*, vol. 14, no. 8, Aug. 2024, doi: 10.3390/membranes14080165.
- [30] A. Wunsch, T. Berg, and P. Pfeifer, “Hydrogen production from the LOHC perhydrodibenzyl-toluene and purification using a 5 µm PdAg-membrane in a coupled microstructured system,” *Materials*, vol. 13, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/ma13020277.
- [31] P. Preuster, C. Papp, and P. Wasserscheid, “Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): Toward a hydrogen-free hydrogen economy,” *Acc Chem Res*, vol. 50, no. 1, pp. 74–85, Jan. 2017, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00474.
- [32] M. Byun, H. Kim, C. Choe, and H. Lim, “Conceptual feasibility studies for cost-efficient and bi-functional methylcyclohexane dehydrogenation in a membrane reactor for H₂ storage and production,” *Energy Convers Manag*, vol. 227, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113576.
- [33] D. Acharya, D. Ng, and Z. Xie, “Recent Advances in Catalysts and Membranes for MCH Dehydrogenation: A Mini Review,” *Membranes 2021, Vol. 11, Page 955*, vol. 11, no. 12, p. 955, Dec. 2021, doi: 10.3390/MEMBRANES11120955.
- [34] E. Spatolisano *et al.*, “Assessing opportunities and weaknesses of green hydrogen transport via LOHC through a detailed techno-economic analysis,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 52, pp. 703–717, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.08.040.
- [35] Á. Bárkányi, B. L. Tarcsay, L. Lovas, T. Mérő, T. Chován, and A. Egedy, “Future of hydrogen economy: simulation-based comparison of LOHC systems,” *Clean Technol Environ Policy*, vol. 26, no. 5, pp. 1521–1536, May 2024, doi: 10.1007/S10098-023-02528-W.
- [36] H. Kojima, T. Matsuda, K. Kano, and T. Tsujimura, “Methylcyclohexane production under fluctuating hydrogen flow rate conditions,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 14, pp. 9433–9442, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.117.
- [37] M. H. Hamayun, I. M. Maafa, M. Hussain, and R. Aslam, “Simulation Study to Investigate the Effects of Operational Conditions on Methylcyclohexane Dehydrogenation for Hydrogen Production,” *Energies 2020, Vol. 13, Page 206*, vol. 13, no. 1, p. 206, Jan. 2020, doi: 10.3390/EN13010206.
- [38] J. Andersson and S. Grönkvist, “Large-scale storage of hydrogen,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11901–11919, May 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.
- [39] M. Reuß, T. Grube, M. Robinius, P. Preuster, P. Wasserscheid, and D. Stolten, “Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model,” *Appl Energy*, vol. 200, pp. 290–302, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.050.
- [40] N. F. Grünenfelder and T. H. Schucan, “Seasonal storage of hydrogen in liquid organic hydrides: description of the second prototype vehicle,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 14, no. 8, pp. 579–586, Jan. 1989, doi: 10.1016/0360-3199(89)90117-1.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [41] E. and I. S. Department for Business, "Bulk Scale Storage and Transportation of Hydrogen using LOHC," Oct. 2022. [Online]. Available: www.erm.com
- [42] M. Byun, A. Lee, S. Cheon, H. Kim, and H. Lim, "Preliminary feasibility study for hydrogen storage using several promising liquid organic hydrogen carriers: Technical, economic, and environmental perspectives," *Energy Convers Manag*, vol. 268, p. 116001, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2022.116001.
- [43] H. Li, X. Zhang, C. Zhang, Z. Ding, and X. Jin, "Application and Analysis of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Technology in Practical Projects," *Energies* 2024, Vol. 17, Page 1940, vol. 17, no. 8, p. 1940, Apr. 2024, doi: 10.3390/EN17081940.
- [44] Hydrogenious LOHC Technologies, "Hydrogenious LOHC Technologies." Accessed: Feb. 24, 2025. [Online]. Available: <https://hydrogenious.net/>
- [45] Birol Fatih, "The Future of Hydrogen – Analysis – IEA." Accessed: Feb. 24, 2025. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- [46] CHIYODA CORPORATION, "SPERA Hydrogen™ Chiyoda's Hydrogen Supply Chain Business | CHIYODA CORPORATION." Accessed: Feb. 24, 2025. [Online]. Available: <https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/>
- [47] M. R. Usman, "Hydrogen storage methods: Review and current status," Oct. 01, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.rser.2022.112743.
- [48] P. A. Rautanen, J. R. Aittamaa, and A. O. I. Krause, "Solvent effect in liquid-phase hydrogenation of toluene," *Ind Eng Chem Res*, vol. 39, no. 11, pp. 4032–4039, 2000, doi: 10.1021/ie000349v.
- [49] A. Leinweber and K. Müller, "Hydrogenation of the Liquid Organic Hydrogen Carrier Compound Monobenzyl Toluene: Reaction Pathway and Kinetic Effects," *Energy Technology*, vol. 6, no. 3, pp. 513–520, Mar. 2018, doi: 10.1002/ente.201700376.
- [50] O. A. Ojelade and S. F. Zaman, "Dehydrogenation and Hydrogenation Cycle of Methylcyclohexane–Toluene System for Liquid Phase Hydrogen Storage: Thermodynamic Reaction Equilibrium Investigation," *Arab J Sci Eng*, vol. 47, no. 5, pp. 6223–6232, May 2022, doi: 10.1007/s13369-021-06162-w.
- [51] A. H. Al-Shaikhali, A. Jedidi, D. H. Anjum, L. Cavallo, and K. Takanabe, "Kinetics on NiZn Bimetallic Catalysts for Hydrogen Evolution via Selective Dehydrogenation of Methylcyclohexane to Toluene," *ACS Catal*, vol. 7, no. 3, pp. 1592–1600, Mar. 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b03299.
- [52] A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy, A. T. Azad, M. Dawood, and A. K. Azad, "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review," Jun. 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.088.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [53] T. Sato, S. Sato, and N. Itoh, "Using a hydrogen-permeable palladium membrane electrode to produce hydrogen from water and hydrogenate toluene," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 12, pp. 5419–5427, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.151.
- [54] Y. K. Gulyaeva, M. V. Alekseeva, O. A. Bulavchenko, V. A. Yakovlev, O. O. Zaikina, and D. Y. Ermakov, "High-loaded nickel based sol–gel catalysts for methylcyclohexane dehydrogenation," *Catalysts*, vol. 10, no. 10, pp. 1–14, Oct. 2020, doi: 10.3390/catal10101198.
- [55] J. K. Ali and A. Baiker, "Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene in a pilot-scale membrane reactor," 1997.
- [56] M. Yang, R. Hunger, S. Berrettoni, B. Sprecher, and B. Wang, "A review of hydrogen storage and transport technologies," *Clean Energy*, vol. 7, no. 1, pp. 190–216, Feb. 2023, doi: 10.1093/ce/zkad021.
- [57] P. T. Aakko-Saksa, C. Cook, J. Kiviaho, and T. Repo, "Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion," Aug. 31, 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.011.
- [58] K. Oda, K. Akamatsu, T. Sugawara, R. Kikuchi, A. Segawa, and S. I. Nakao, "Dehydrogenation of methylcyclohexane to produce high-purity hydrogen using membrane reactors with amorphous silica membranes," *Ind Eng Chem Res*, vol. 49, no. 22, pp. 11287–11293, Nov. 2010, doi: 10.1021/ie101210x.
- [59] K. Akamatsu, T. Tago, M. Seshimo, and S. I. Nakao, "Long-term stable H₂ production from methylcyclohexane using a membrane reactor with a dimethoxydiphenylsilane-derived silica membrane prepared via chemical vapor deposition," *Ind Eng Chem Res*, vol. 54, no. 15, pp. 3996–4000, Apr. 2015, doi: 10.1021/ACS.IECR.5B00527/ASSET/IMAGES/LARGE/IE-2015-00527K_0004.JPEG.
- [60] S. Wilson, "Hydrogen-Powered Heavy-Duty Trucks: A review of the environmental and economic implications of hydrogen fuel for on-road freight," Nov. 2023. doi: 10.47923/2023.15274.
- [61] P. Shafie, A. DeChamplain, and J. Lepine, "Technical, environmental and economic analysis of utilizing hydrogen-rich fuel in decarbonized container ships," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 9, no. 1, Nov. 2024, doi: 10.1039/D4SE01109K.
- [62] M. Lázár *et al.*, "A Newly Proposed Method for Hydrogen Storage in a Metal Hydride Storage Tank Intended for Maritime and Inland Shipping," *Journal of Marine Science and Engineering 2023, Vol. 11, Page 1643*, vol. 11, no. 9, p. 1643, Aug. 2023, doi: 10.3390/JMSE11091643.
- [63] Siemens Mobility, "Deutsche Bahn a Siemens Mobility představují novou vodíkovou jednotku a přívěs pro skladování vodíku – Tiskové centrum SIEMENS." [Online]. Available: <https://www.siemenspress.cz/premiera-deutsche-bahn-a-siemens-mobility-predstavuji-novou-vodikovou-jednotku-a-prives-pro-skladovani-vodiku/>

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [64] Deutsche Bahn, “How Deutsche Bahn is researching the use of hydrogen.” Accessed: May 13, 2025. [Online]. Available: <https://nachhaltigkeit.deutschebahn.com/en/measures/hydrogen>
- [65] B. J. Brelje and J. R. R. A. Martins, “Electric, hybrid, and turboelectric fixed-wing aircraft: A review of concepts, models, and design approaches,” *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 104, pp. 1–19, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.paerosci.2018.06.004.
- [66] ICAO Environment, “Electric and Hybrid Aircraft Platform for Innovation (E-HAPI).” [Online]. Available: <https://www.icao.int/environmental-protection/Pages/electric-aircraft.aspx>
- [67] Anders Hjort, Julia Hansson, Jenny Trinh, Desirée Grahn, Selma Brynolf, and Karl Jivén, “Handling of hydrogen in liquid form as LOHC from a shipping perspective – a pre-study,” Feb. 2023.
- [68] DNV, “When trust matters.” Accessed: May 14, 2025. [Online]. Available: <https://www.dnv.com/>
- [69] DNV, “Maritime Forecast to 2050 by DNV.” Accessed: May 14, 2025. [Online]. Available: <https://www.dnv.com/maritime/publications/maritime-forecast/>
- [70] ORLEN Unipetrol, “Dekarbonizace.” [Online]. Available: https://www.orlenunipetrol.cz/cs/zodpovedna_firma/zivotni-prostredi/dekarbonizace/Stranky/default.aspx
- [71] D. Poul, X. Jia, M. Pavlas, and P. Stehlík, “Model Development and Implementation of Techno-Economic Assessment of Hydrogen Logistics Value Chain: A Case Study of Selected Regions in the Czech Republic,” *Energies 2025, Vol. 18, Page 1741*, vol. 18, no. 7, p. 1741, Mar. 2025, doi: 10.3390/EN18071741.
- [72] MAF CZ, “Resource Adequacy Assessment of the Power Grid of the Czech Republic until 2040,” 2022.
- [73] CEZ Group, “CEZ Group 2024 Annual Financial Report I. Activity Report,” 2024.
- [74] Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic, “The Czech Republic’s Hydrogen Strategy,” 2021.
- [75] Emerson GB, “Decarbonized Hydrogen | Emerson GB.” Accessed: May 16, 2025. [Online]. Available: https://www.emerson.com/en-gb/esg/environmental-sustainability/hydrogen-value-chain/decarbonization?utm_source=gadsBlueH2&utm_medium=Blue%20H2&gad_source=1&gad_campaignid=21900786865&gbraid=0AAAAABXUxoR2EQNY4UIIGoR49roMvpfMP&gclid=Cj0KCQjwxJvBBhDuARIsAGUGNfh-bhJl-P7iJ_7A8301obe6Y5QJtGefSEXLwzu7d-FbWqybdjrzb7oaAmn2EALw_wcB#section5
- [76] Rosen, “Hydrogen – Competence for a Sustainable Future.” Accessed: May 16, 2025. [Online]. Available: https://www.rosen-group.com/en/business-fields/future-fuels/hydrogen?gad_source=1&gad_campaignid=15561686074&gbraid=0AAAAAC5A8cGAsIGmPHbSOVziTuaVLMxBQ&gclid=Cj0KCQjwxJvBBhDuARIsAGUGNfiIBP1hzPX3Bal1LV7EOyeaznwt73mVOUDkhAPI0JuSDidrcDpiNQYaAoyeEALw_wcB

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [77] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, and M. V. Buchanan, "The hydrogen economy," 2004, *American Institute of Physics Inc.* doi: 10.1063/1.1878333.
- [78] S. A. Muhammad and R. U. Muhammad, "Simulation and Optimization of Hydrogen Fueled Mobile Power Plant Based on Methylcyclohexane–Toluene–Hydrogen Cycle," *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 55, no. 3, pp. 545–561, May 2021, doi: 10.1134/S0040579521030015.
- [79] J. Zhang *et al.*, "Heterogeneous Catalysts in N-Heterocycles and Aromatics as Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): History, Present Status and Future," May 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/ma16103735.
- [80] E. Rivard, M. Trudeau, and K. Zaghbi, "Hydrogen storage for mobility: A review," Jun. 01, 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma12121973.
- [81] G. Cabrera, M. Mora, J. P. Gil-Burgos, R. Visbal, F. Machuca-Martínez, and E. Mosquera-Vargas, "Liquid Organic Hydrogen Carrier Concepts and Catalysts for Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions," Oct. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/molecules29204938.
- [82] M. Saeys, M. F. Reyniers, J. W. Thybaut, M. Neurock, and G. B. Marin, "First-principles based kinetic model for the hydrogenation of toluene," *J Catal*, vol. 236, no. 1, pp. 129–138, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2005.09.019.
- [83] Z. Wang *et al.*, "CO-tolerant RuNi/TiO₂ catalyst for the storage and purification of crude hydrogen," *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-32100-x.
- [84] B. Ahn, H. Sohn, J. J. Liu, and W. Won, "A System-Level Analysis for Long-Distance Hydrogen Transport Using Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): A Case Study in Australia-Korea," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 12, no. 23, pp. 8630–8641, Jun. 2024, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.4C00330/ASSET/IMAGES/LARGE/SC4C00330_0011.JPEG.
- [85] J. Godinho, R. Hoefnagels, C. G. Braz, A. M. Sousa, and J. F. O. Granjo, "An economic and greenhouse gas footprint assessment of international maritime transportation of hydrogen using liquid organic hydrogen carriers," *Energy*, vol. 278, p. 127673, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.ENERGY.2023.127673.
- [86] A. A. H. Tajuddin *et al.*, "Toluene-Poisoning-Resistant High-Entropy Non-Noble Metal Anode for Direct One-Step Hydrogenation of Toluene to Methylcyclohexane," *ChemSusChem*, vol. 18, no. 2, Jan. 2024, doi: 10.1002/CSSC.202401071.
- [87] Q. Q. Zhou, Y. Q. Zou, Y. Ben-David, and D. Milstein, "A Reversible Liquid-to-Liquid Organic Hydrogen Carrier System Based on Ethylene Glycol and Ethanol," *Chemistry – A European Journal*, vol. 26, no. 67, pp. 15487–15490, Dec. 2020, doi: 10.1002/CHEM.202002749.
- [88] T. M. Narayanan, G. He, E. Genç, Y. Shao-Horn, and D. S. Mallapragada, "Role of Liquid Hydrogen Carriers in Deeply Decarbonized Energy Systems," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 10, no. 33, pp. 10768–10780, Aug. 2022, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.2C00909/ASSET/IMAGES/LARGE/SC2C00909_0009.JPEG.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [89] M. D. Chilunda, S. A. Talipov, and E. J. Biddinger, "Carbon footprint comparison of liquid organic hydrogen carriers cycled thermochemically and electrochemically," Nov. 11, 2024. doi: 10.26434/chemrxiv-2024-7f2l6-v2.
- [90] K. Koga and Y. Ohmiya, "Potentiation of toluene toxicity by hepatic enzyme inhibition in mice," *Journal of Toxicological Sciences*, vol. 3, no. 1, pp. 25–29, 1978, doi: 10.2131/jts.3.25.
- [91] Agency for toxic substances and disease registry, "Toluene | Toxicological Profile | ATSDR." Accessed: Feb. 24, 2025. [Online]. Available: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=161&tid=29>
- [92] B. U. Melcher, M. George, and Paetz, "LIQUID ORGANIC HYDROGEN CARRIERS-A TECHNOLOGY TO OVERCOME COMMON RISKS OF HYDROGEN STORAGE," Erlangen, 2021.
- [93] B. Morasch, H. H. Richnow, B. Schink, and R. U. Meckenstock, "Stable Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation during Microbial Toluene Degradation: Mechanistic and Environmental Aspects," *Appl Environ Microbiol*, vol. 67, no. 10, pp. 4842–4849, Oct. 2001, doi: 10.1128/AEM.67.10.4842-4849.2001.
- [94] UNECE, "Agreements and Conventions on the Transport of Dangerous Goods." [Online]. Available: [https://unece.org/search_unece_content?keyword=Agreements+and+Conventions+on+the+Transport+of+Dangerous+Goods.+](https://unece.org/search_unece_content?keyword=Agreements+and+Conventions+on+the+Transport+of+Dangerous+Goods.)
- [95] J. Jangir and B. R. Jagirdar, "Unveiling the Potential of Heterogeneous Systems for Reversible Hydrogen Storage in Liquid Organic Hydrogen Carriers," *ChemSusChem*, vol. 18, no. 5, Mar. 2024, doi: 10.1002/CSSC.202402018.
- [96] M. Usman, D. Cresswell, and A. Garforth, "Detailed Reaction Kinetics for the Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Pt Catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 1, pp. 158–170, Jan. 2012, doi: 10.1021/IE201539V.
- [97] M. R. Usman, D. L. Cresswell, and A. A. Garforth, "Selectivity of the Formation of the Ring-Closed Products and Methylcyclohexenes in the Dehydrogenation of Methylcyclohexane to Toluene," *ISRN Chemical Engineering*, vol. 2012, pp. 1–7, Jul. 2012, doi: 10.5402/2012/818953.
- [98] M. R. Usman, D. L. Cresswell, and A. A. Garforth, "Dehydrogenation of Methylcyclohexane: Parametric Sensitivity of the Power Law Kinetics," *ISRN Chemical Engineering*, vol. 2013, pp. 1–8, Aug. 2013, doi: 10.1155/2013/152893.
- [99] W. Szczypinski-Sala and J. Lubas, "Tribological Characteristic of a Ring Seal with Graphite Filler," *Materials*, vol. 13, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/MA13020311.
- [100] M. M. Tekeli, E. Bal Besikci, M. Gul, E. Akyuz, and O. Arslan, "Application of IT2Fs-AHP and TOPSIS modeling for performance analysis of tank coatings in chemical tankers," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment*, vol. 238, no. 3, pp. 622–632, Aug. 2024, doi: 10.1177/14750902231194703.

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [101] I. A. Esmael, N. F. Ibraheem, and F. M. Ahmed, "Studying the Effect of Nano Filler on Epoxy Properties used in storage tank Low Carbon Steel Protection," *Journal of Petroleum Research and Studies*, vol. 10, no. 4, pp. 121–136, Dec. 2020, doi: 10.52716/JPRS.V10I4.387.
- [102] Technické Normy ČSN, "Hořlavé kapaliny – Prostory pro výrobu, skladování a manipulaci." [Online]. Available: <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-65-0201-650201-213445.html#>
- [103] Ministerstvo průmyslu a obchodu, "Novela vyhlášky č. 264/2020 Sb., o energetické náročnosti budov." [Online]. Available: <https://mpo.gov.cz/cz/energetika/uspory-energie/aktuality/novela-vyhlasky-c--264-2020-sb---o-energeticke-narocnosti-budov--282890/>
- [104] Technické Normy ČSN, "ČSN EN 13445-1 (695245)." Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-13445-1-695245-217162.html#>
- [105] EURÓPSKY PARLAMENT A RADA EURÓPSKEJ ÚNIE, "Directive - 2014/34 - EN - ATEX directive - EUR-Lex." Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2014/34/oj/eng>
- [106] Technické Normy ČSN, "ČSN EN IEC 60079-10-1 ED.3 (332320)." Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-iec-60079-10-1-ed-3-332320-244432.html#>
- [107] ADR Tool, "ADR 2023 | UN 1294, TOLUENE." Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://adr-tool.com/664/un-1294>
- [108] ADR Tool, "ADR 2023 | UN 1238, METHYL CHLOROFORMATE." Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://adr-tool.com/599/un-1238>
- [109] IMO – International Maritime Organization, "IMDG Code." Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://www.imo.org/en/publications/Pages/IMDG%20Code.aspx>
- [110] Ministerstvo dopravy ČR, "Ministerstvo dopravy ČR – IMDG – Informace o přepravě nebezpečného zboží po moři." Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://md.gov.cz/Dokumenty/Namorni-urad-CR/Informace-namorniho-uradu-verejnosti/Informace-o-preprave-nebezpecneho-zbozi-po-mori?returl=/Dokumenty/Namorni-urad-CR/Informace-namorniho-uradu-verejnosti>
- [111] US Hazmat Storage, "What Is NFPA 30 Compliant Storage?" [Online]. Available: <https://ushazmatstorage.com/what-is-nfpa-30-compliant-storage/>
- [112] Technické normy ČSN, "Vodíkové palivo – Specifikace produktu – Část 2: Využití v palivových článcích s protonvýměnnou membránou (PEM) v silniční dopravě." [Online]. Available: <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-iso-14687-2-656520-214577.html>
- [113] Český plynárenský svaz, "Platná TPG." [Online]. Available: <https://www.cgoa.cz/to.normativni-dokumenty/platna-tpg>

Toluen jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [114] UN. C. of E. on the T. of D. Goods and UN. ECE, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods: model regulations, Volume 1," 2023, Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://digitallibrary.un.org/record/4066022>
- [115] Michael Kausch, "Tag List | LESCHACO | International Logistics Solutions." Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://www.leschaco.com/en/corporate-blog/tag-list/how-the-uns-model-regulations-are-moving-the-dangerous-goods-world/>

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5 Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Adam Giurg

ORLEN Unipetrol RPA s.r.o., Záluží 1, 436 70 Litvínov

5.1 Obecné informace

5.1.1 Úvod do problematiky

Vodík (H) je nejjednodušší atom, který se skládá z jednoho protonu a jednoho elektronu. Molekula vodíku je složena ze dvou atomů (H_2). Za běžných podmínek je vodík v plynném skupenství a má nejnižší hustotu $0,08988 \text{ kg/m}^3$ ($101\,325 \text{ Pa}$, $0 \text{ }^\circ\text{C}$). Z tohoto důvodu se vodík běžně skladuje při vyšších tlacích, aby byla hustota vyšší. Jelikož vodík má kritickou teplotu $-240 \text{ }^\circ\text{C}$, tak nelze vodík za běžných teplot zkapalnit tlakem.

Výhodou využití plynného vodíku je jednoduchost řetězce. Není potřeba přeměny na jinou alternativní formu a zpět na vodík. Systém se skládá z běžných komponent a nejsou potřeba katalyzátory či složité jednotky. Další výhodou je disponibilita pro využití vodíku. Plynný vodík lze rovnou využít v palivových článcích, chemické výrobě, ke spalování atp. Průtok vodíku není technologicky limitován a je velmi flexibilní ve změně rychlosti průtoku.

Nevýhodou plynného vodíku je nízká hustota. Z Tabulky 5.1 je patné, že i při vyšší tlacích je hustota podstatně nižší než u kapalných látek. U materiálů, které jsou v kontaktu s vodíkem, existuje riziko vodíkové křehkosti, takže materiály musí být dostatečně odolné, a tedy i dražší. Vyšší tlaky kladou vyšší nároky na materiál a bezpečnost. Tlakové systémy je potřeba pravidelně kontrolovat. Další nevýhodou jsou ztráty vodíku při propláších či odtlakování. U vyšších tlaků je také větší pravděpodobnost netěsnosti systému, což může znamenat ztráty vodíku či bezpečnostní riziko.

TABULKA 5.1: HUSTOTY VODÍKU PŘI RŮZNÝCH TLACÍCH A TEPLOTĚ $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tlak [bar]	Hustota H_2 [kg/m^3]
45	3,69
200	14,94
300	21,15
500	31,63
1 000	50,47

5.1.2 Vhodnost pro časový horizont skladování

Skladováním plynného vodíku je možné uskladnit velké množství energie na dlouho dobu. Technologicky je možné plynný vodík skladovat sezónně, či dokonce déle. U skladování nedochází k problémům s odpařováním nebo rozkladem, tudíž časově není délka skladování limitována.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Nicméně, jelikož je vodík nejmenší molekula, je potřeba důkladně zajistit těsnost systému a stále ji kontrolovat. Mírnou komplikací může být zvýšení tlaku v zásobníku kvůli zvýšení teploty. Avšak s tímto lze počítat při návrhu systému a přizpůsobit maximální naplnění zásobníku vodíkem. Navíc naplnění na maximum obnovitelným vodíkem je pravděpodobnější v letních měsících, což tento problém úplně eliminuje.

Dlouhodobé skladování plynného vodíku je komplikovanější z ekonomického pohledu. Kvůli nízké hustotě je v zásobníku malé množství vodíku. To znamená, že cena zásobníku vztažena na kg vodíku je vysoká, a tudíž využití zásobníku jednou za rok je ekonomicky méně výhodné.

Pro krátkodobé skladování je plyný vodík vhodný především kvůli jednoduchému řetězci, a tedy snadnému naplnění a následnému využití. Plyný vodík nemá limitace na intervaly mezi jednotlivým plněním a využitím vodíku. Proti ostatním alternativním formám, které je potřeba vyrobit a následně přeměnit zpět, je plyný vodík vhodnější právě pro krátkodobé uskladnění.

5.1.3 Vhodnost úrovně řešení

Uskladnění plynného vodíku je velmi vhodné pro ostrovní řešení. Jednoduchost a flexibilita této formy má největší výhody v menších množstvích a kratším cyklu plnění zásobníku a využití vodíku. Plyný vodík může být vhodný i pro skladování na úrovni krajů. Nicméně s rostoucím množstvím vodíku klesá vhodnost uskladnění v této formě. Pro národní úroveň či tvoření bezpečnostních zásob je již nevhodné skladovat plynnou formu v tlakových nádobách. Výjimkou může být skladování plynného vodíku v kavernách. Ty jsou dostatečně velké a vhodné pro skladování plynu. V ČR se však nachází pouze 8 podzemních struktur, které tvoří většinou vytěžená ložiska zemního plynu. V dnešní době není prověřena vhodnost pro uskladnění vodíku ani pro jednu podzemní strukturu. Detailní prověřování bude trvat ještě roky a je pravděpodobné, že většina nebude pro vodík vhodná.

5.1.4 Úroveň technologické připravenosti

U skladování plynného vodíku je TRL na velmi vysoké úrovni. Výrobci vyrábějí celou škálu zásobníků pro velké rozmezí tlaků a v různých velikostech. Běžné zásobníky v portfoliu firem mají TRL 9. V případě atypických zásobníků může být TRL 7–8. Takové TRL může být i v případě celého systému s velmi vysokým tlakem až do 1 000 bar. V tomto případě je snížen počet firem nabízejících komponenty pro tyto systémy, a tudíž je komplikovanější sestavit celý systém tak, aby byl kompatibilní.

V ČR máme společnosti, které vyrábějí jak vysokotlaké zásobníky či svazky zásobníků, tak velké nízkotlaké zásobníky. Tyto zásobníky jsou již využívány ve vodíkových aplikacích v tuzemsku i zahraničí. Na území ČR je tedy dobrá dostupnost a technologická připravenost pro skladování plynného vodíku.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.2 Popis způsobu skladování

Plynný vodík se skladuje při různých tlakových hladinách. Optimální tlaková hladina závisí na množství vodíku, době uskladnění a využití vodíku. S rostoucím tlakem se zvyšuje energetická náročnost a zároveň cena zásobníku. Na druhou stranu klesá náročnost na zastavěnou plochu a množství zásobníků, což má pozitivní dopad na složitost skladovacího systému. S menším počtem zásobníků či svazků zásobníků klesá celková plocha odstupových vzdáleností, respektive nevyužitého prostoru.

Běžné skladování většího množství vodíku se realizuje v nízkotlakých zásobnících při tlaku kolem 45 bar. Tyto zásobníky mohou být horizontální nebo vertikální. Vertikální zásobník významně uspořádá zastavěnou plochu. Nevýhodou to může být pouze v blízkosti zastavěného území, kde by až 20 m vysokým zásobníkům mohlo bránit neschválení stavebního povolení. Zásobníky mají v průměru kolem 2,8 m a jsou svařované. Velké množství svárů je nevýhodou, jelikož podléhají velmi přísným pravidlům testování na kvalitu. Standardní zásobníky se dělají o objemu 95 m³. Tento typ zásobníku se vyrábí i v ČR, což může být výhodou.

Druhým typem skladování plynného vodíku je vysokotlaké skladování. To se nejčastěji provádí na tlakové hladině 200 až 500 bar. V tomto případě se jedná většinou o tlakové nádoby o malých průměrech, které jsou spojeny do svazků. V případě menších nádob mohou být horizontální i vertikální. V případě větších objemů jsou obvykle horizontální. Výhodou svazků je menší průměr jednotlivých zásobníků, což snižuje nároky na tloušťku stěny a možnost výroby bezešvých nádob. I tyto zásobníky a svazky se vyrábí v ČR.

Tlaková hladina je obvykle volena podle dalšího využití vodíku. V případě nízkotlakých procesů je 200 bar zásobník optimální z pohledu poměru ceny a výkonu. V případě potřeby vodíku při vysokých tlacích, jako např. plnění do traileru či vozidla, se volí vyšší skladovací tlaky. Díky vyššímu tlaku lze vodík použít rovnou ze zásobníku bez využití další komprese. Tlaky nad 500 bar se většinou využívají pouze ve vodíkových čerpacích stanicích pro plnění vozidel na 700 bar. Nicméně s nárůstem potřeb skladování energie ve formě vodíku se uvažuje o tlacích až 1 000 bar i pro běžné skladování.

Technologicky je možný i další nárůst tlaků při skladování vodíku. Jak je však patrné z Tabulky 5.1, hustota neroste lineárně s tlakem, což znamená, že větší tlak spojený s většími nároky na materiál nemá stejný dopad na kapacitu skladování. Přidaná hodnota tedy nepřevyšuje negativa. Navíc tyto zásobníky by bylo schopno dodávat celosvětově jen pár společností.

Prostorové nároky na skladování jsou patrné z Tabulky 5.1. Např. pro tlakovou úroveň 200 bar je hustota H₂ 14,94 kg/m³, což by znamenalo, že pro uskladnění 1 t H₂ je potřeba asi 67 m³. K této hodnotě je samozřejmě potřeba přičíst i volný prostor mezi jednotlivými zásobníky. Rozměry tohoto prostoru velmi záleží na konkrétním řešení podle průměru zásobníků, skládání do svazků a hnízd (skupina zásobníku v jednom požárním úseku). Volný prostor záleží i na požadovaném způsobu provádění tlakových revizí. Od způsobu natlakování vodou se v poslední době ustupuje z důvodu

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

nároků na čistotu vodíku a ekonomických důvodů. Pomalu se nahrazuje zkouškami pomocí ultrazvuku. Tato metoda je však náročnější na výše zmíněný volný prostor mezi zásobníky pro snadný přístup revizní vysokozdvížné plošiny. Z těchto důvodů nelze obecně říct kolik prostoru reálně zásobníky zaberou.

Škálovatelnost zásobníku je z technického hlediska možná, ale je výhodnější s rozšířením počítat již při výstavbě prvního skladování. Aby při rozšiřování nedošlo k omezení fungování již postavených zásobníků, je nutné mít připravené odbočky s ventily a vzít v potaz i nutnost prvního vysušení a zavodíkování zásobníku. To znamená, že je potřeba počítat s více než jedním přívodním potrubím. Je výhodnější mít jednotlivé sekce na sobě nezávislé.

Výhodou skladování plynného vodíku je možnost propojení s výrobou. To lze využít v ostrovní decentralizované výrobě vodíku. Obnovitelný vodík vyrobený elektrolýzou vody je potřeba pouze vyčistit od kyslíku a vody. Jelikož velké množství PEM elektrolýzérů vyrábí vodík běžně při tlaku 30–40 bar, tak není třeba ani kompresor pro uskladnění v nízkotlakém zásobníku.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.3 Popis zpětného získání vodíku

Pro zpětné využití plynného vodíku není nutné využívat žádné technologie. Vodík lze jen přepustit rozdílem tlaku ze zásobníku. V případě potřeby vyššího tlaku lze využít komprese stejně jako pro uskladnění. Absence nutnosti technologií pro zpětné získání je velkou výhodou oproti alternativním formám vodíku, které potřebují další nákladné technologie a snižují účinnost celého řetězce. Další výhodou je udržení čistoty vodíku, díky čemuž není třeba využívat technologie na separaci a dočištění vodíku.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.4 Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích

Potenciál využití plynného vodíku přímo v dopravních prostředcích je největší ze všech forem vodíku. Všechny komerční sériově vyráběná vozidla využívají plyný vodík. Jediný rozdíl je v tlakové úrovni. Vozidla využívají 350 nebo 700 bar. Rozdíl je tedy pouze v kompresoru a tloušťce stěny zásobníků. Nyní jsou na trhu vozidla s palivovými články, ale plyný vodík lze využívat ve vozidlech se spalovacím motorem.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.5 Aplikace v podmínkách České republiky

Zásobníky s plynným vodíkem se již v ČR běžně využívají. Jedná se o zásobníky u výroben vodíku, elektráren, skláren, vtláčení vodíku do potrubí (Hranice), na čerpacích stanicích (Praha, Záluží, Mstětice a Ostrava) a na mnoha dalších místech, kde se vodík používá jako technický plyn. Na stanicích jsou využívány zásobníky od 180 do 950 bar. Největší zásobníky jsou u Hranic, kde jsou 4 zásobníky o objemu 95 m³ a tlaku 35 bar.

Pro využití plynného vodíku není potřeba budovat žádné technologie navíc. Vodík lze jen přepustit rozdílem tlaku z traileru do zásobníku nebo naplnit přes potrubí, což je velkou výhodou. Nevýhodami jsou nutnost důkladných proplachů připojovacího potrubí a dlouhá doba přepouštění.

Cíle pro ČR na rok 2030 ohledně využití vodíku jsou celkem nízké. Nicméně i přesto je mezisezónní skladování plynného vodíku problémem především z ekonomického hlediska. Kvůli nízké hustotě by bylo potřeba velké množství zásobníků a cena uskladnění vztažena na kg vodíku by byla vysoká. Jediné řešení je skladovat plynný vodík v podzemních strukturách. Těchto struktur je však v ČR jen 8, takže v rámci geografických specifik by bylo problematické skladovat plynný vodík mezisezónně.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.6 Účinnost skladování a zpětné konverze

U plynného vodíku vstupuje do energetické bilance pouze komprese vodíku na danou tlakovou úroveň a chlazení vodíku po stlačení. V optimálním případě je vstup a výstup stejný. Reálně dochází ke ztrátám vodíku díky proplachům potrubí a zásobníků. To je však především otázka prvního zavodíkování. V dalších cyklech dochází pouze k proplachu propojovacích potrubí, což se děje jen při převozu vodíku pomocí trailerů. V případě pevného propojení výroby, zásobníků a technologie využívající vodík již k těmto ztrátám nedochází. Když bude zásobník využit na mnoho cyklů, tak lze ztráty prakticky zanedbat. To platí pro samotné skladování. V celém řetězci je nezbytné se ztrátami počítat.

Pro skladování plynného vodíku nejsou žádné specifické udržovací podmínky. Vodík může být dlouhodobě uskladněn bez vnějšího zásahu. Jediné, k čemu dochází, je změna teploty H_2 podle okolní teploty, a tím dochází i ke změně tlaku. Při snížení teploty a tlaku nedochází k žádnému problému. Při zvýšení může nastat bezpečnostní odpuštění vodíku pro snížení tlaku. K tomu může dojít automatickým odpuštěním systémem nebo při otevření pojistných ventilů. Při návrhu systému je potřeba toto brát v potaz a mít tlakové hladiny navrženy tak, aby byla dostatečná rezerva a nedocházelo ke zbytečným ztrátám.

TABULKA 5.2: ENERGETICKÁ SPOTŘEBA PRO KOMPRESI VODÍKU ZE VSTUPNÍHO TLAKU 0,5 BAR(G) NA RŮZNÉ TLAKOVÉ ÚROVNĚ.

Výstupní tlak [bar]	Energetická spotřeba [kWh/kg H_2]
45	2,86
200	4,18
300	4,51
500	4,94
1 000	5,62

Pozn.: Pro výpočet komprese byl využit program Aspen [1], účinnost elektromotoru byla zvolena 87 % a pro chlazení byl zvolen koeficient výkonu 2,7.

Konkrétní energetická náročnost komprese je daná vstupním a výstupním tlakem. Při výrobě obnovitelného vodíku elektrolýzou vody jsou nejběžnější tlakové hladiny 30 bar(g) a atmosférický tlak (mírný přetlak). Výstupní tlak je podle zásobníku až do 1 000 bar. V Tabulka 5.2 jsou uvedeny energetické spotřeby pro kompresi na různé tlakové úrovně z tlaku 0,5 bar(g) a v Tabulka 5.3 z tlaku 30 bar(g).

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 5.3: ENERGETICKÁ SPOTŘEBA PRO KOMPRESI VODÍKU ZE VSTUPNÍHO TLAKU 30 BAR(G) NA RŮZNÉ TLAKOVÉ ÚROVNĚ.

Výstupní tlak [bar]	Energetická spotřeba [kWh/kg H ₂]
45	0,30
200	1,62
300	1,95
500	2,39
1 000	3,06

Pozn.: Pro výpočet komprese byl využit program Aspen [1], účinnost elektromotoru byla zvolena 87 % a pro chlazení byl zvolen koeficient výkonu 2,7.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.7 Ekonomické aspekty

Investiční náklady na zásobníky závisí na tlakové úrovni skladování. S rostoucím tlakem rostou i náklady na zásobníky. V Tabulka 5.4 jsou uvedeny přibližné investiční náklady vztaženy na kg vodíku pro různé tlakové úrovně. Cena nízkotlakého (45 bar) zásobníku je prakticky totožná s 200 bar zásobníkem. Nicméně cena zásobníků na vyšší tlaky roste. Výrazný nárůst ceny je u zásobníku na 1 000 bar. V pravém sloupci Tabulka 5.4 jsou uvedené ceny vztaženy na disponibilní množství vodíku. Toto množství většinou vychází z limitů pro vstupní tlak u následného kompresoru. Ten může pracovat jen v daném rozmezí, takže využitelné množství vodíku je obvykle něco málo přes polovinu (tlakově). Jelikož při vyšších tlacích se zvyšuje neideální chování vodíku, tak disponibilní množství v daném pracovním rozsahu je menší než u nižších tlaků. To vede k významnému nárůstu ceny za kg disponibilního vodíku s narůstajícím tlakem.

TABULKA 5.4: INVESTIČNÍ NÁKLADY NA ZÁSOBNÍKY PRO RŮZNÉ TLAKOVÉ ÚROVNĚ.

Tlak [bar]	Cena zásobníku [tis. Kč/kg H ₂]	Cena na disponibilní vodík [tis. Kč/kg H ₂]
45	18	33
200	18	31
500	21	40
1 000	29	60

V případě, že pro další využití vodíku není potřeba kompresor a je dostatečný mírný přetlak, lze využít všechnen nebo téměř všechnen vodík. Rozmezí tlaků lze také zvýšit přidáním dalšího kompresoru, který bude mít nižší vstupní tlak a výstup půjde do primárního kompresoru. To ale vede k navýšení investičních a provozních nákladů na kompresory.

S výjimkou uskladnění vodíku z elektrolýzy v nízkotlakém zásobníku při tlacích 30–40 bar (běžný výstupní tlak elektrolýzéry), je nezbytnou součástí uskladnění i kompresor. Investiční i provozní náklady rostou s požadovaným výstupním tlakem. Provozní náklady jsou dané převážně servisem, elektrickou energií a chlazením. Energie na provoz kompresoru jsou uvedeny v předchozí kapitole 5.6.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.8 Ekologické aspekty

Plynný vodík je netoxický plyn, který nezpůsobuje žádné nežádoucí emise při svém úniku. Vodík je v některých publikacích označován jako skleníkový plyn. Nicméně popisované mechanismy jsou spíše nepřímé, jako např. zpomalení rozkladu ostatních skleníkových plynů. Jelikož oficiálně nelze vodík přepočítat na ekvivalent CO_2 , nelze vodík považovat za skleníkový plyn. Navíc při optimálním fungování systému s plynným vodíkem dochází k jeho vypouštění do atmosféry jen zřídka či v malých množstvích. Jedná se o zavodňování systému, kdy se vyplachuje ze zásobníku inertní plyn. Při proplachu připojovacích hadic je množství zanedbatelné v rámci ostatních emisí.

Emisní náročnost skladování plynného vodíku je převážně spojena s kompresí. Kompresi je spojena se spotřebou elektrické energie, viz kapitola 5.6. Emisní náročnost tedy závisí na emisní stopě použité elektřiny. V případě využití obnovitelných zdrojů energie jsou emise nulové. Pro kompresi lze využívat i elektrickou energii s garancí původu, jelikož technologie mimo výrobu vodíku nepodléhají přísným podmínkám jako nutnost nákupu PPA kontraktů pro výrobu obnovitelného vodíku. V případě využití elektřiny ze sítě bez certifikátů má elektřina v ČR emisní stopu $340 \text{ g CO}_2/\text{kWh}$ podle statistik MPO za rok 2024 [2] a $477 \text{ g CO}_2/\text{kWh}$ podle Evropské legislativy na výpočet úspory emisí [3], která bere data z roku 2020 a počítá i s nepřímými emisemi. Tato hodnota je závazná i pro výpočet emisí obnovitelného vodíku. Emise z výroby materiálů jsou legislativně nulové.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.9 Strategická a bezpečnostní opatření

Nezbytný bezpečnostní prvek pro skladování plynného vodíku je pojistný ventil. Každá tlaková nádoba by ho měla mít nehledě na druh skladovaného plynu. Pro eliminaci selhání tohoto bezpečnostního prvku je běžné používat dva různé pojistné ventily. Při použití dvou pojistných ventilů je riziko přetlakování prakticky nulové. Vodík se běžně vypouští přes ventilační komínek. V případě chemického areálu s flérou je možné vodík spalovat.

Z bezpečnostního hlediska je nezbytné členit zásobníky do hnízd, které jsou samostatnými požární úseky. Bezpečnostní opatření jsou řešena na každý úsek zvlášť, takže díky rozdělení není potřeba řešit protipožární opatření pro celkové množství uskladněného vodíku v jeden okamžik. Okolo požárního úseku je nezbytné dodržovat odstupové vzdálenosti, kde nesmí být zdroj tepla nebo další zdroje, které by mohly iniciovat případný unikající vodík.

Bezpečnost lze zvýšit dalšími prvky, jako jsou různé typy detektorů vodíku a termokamer pro identifikaci případných úniků. Zásobníky mohou být také vybaveny stabilním hasicím zařízením, které zajistí chlazení zásobníků v případě požáru.

Při úniku plynného vodíku dochází často k jeho zapálení. Při expanzi se díky Joule-Thomsonovu jevu vodík zahřívá. Při expanzi z vysokých tlaků může být zvýšení teploty dostatečné pro zapálení vodíku. Jelikož na zapálení vodíku stačí nízká iniciační energie, může být vodík zapálen i o hranu. K těmto případům může dojít jen při velké netěsnosti (velkém průtoku).

V případě požáru se vodík nehasí, ale jen se ochlazuje okolí a vodními clonami se omezuje vodíkový plamen. Vodíkový plamen je špatně viditelný. Čistý vodík má bezbarvý plamen nebo mírně namodralý. Proto je dobré využít termokamery, které plamen zachytí. V případě, že je to možné, se uzavře přívod vodíku k místu úniku. Když to není možné, tak se nechá vodík vyhořet. Při větším množství zásobníků či hnízd je nezbytné mít možnost uzavřít sekce tak, aby byla omezena doba hoření na minimum. Kromě manuálních ventilů je dobré mít na potrubí i pneumatické ventily, které lze uzavřít dálkově.

Při malých únicích vodík rychle stoupá nahoru díky velmi nízké hustotě. Vzhledem k tomu je velmi nízká pravděpodobnost přesáhnutí limitu hořlavosti (4 obj. %) v otevřeném prostoru. Proto se zásobníky na vodík převážně umísťují do venkovních prostor. Ostatní části jsou obvykle pod přístřeškem s mezerou, kterou může vodík unikat pryč. Při skladování v uzavřených prostorech je nezbytné využívat detektory vodíku. V případě překročení nastaveného limitu se automaticky musí aktivovat ventilace certifikovaná pro výbušné prostředí. V případě, že odtah nepomůže, musí se automaticky vypnout vodíková technologie.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.10 Legislativní omezení

Pro uskladnění plynného vodíku nejsou přímá legislativní omezení. S množstvím uskladněného vodíku ale rostou i nároky na odstupové vzdálenosti, bezpečnostní opatření či nutnost vypracování havarijního plánu. Z tohoto důvodu může docházet k omezení v blízkosti zastavěného území. To je nejpravděpodobnější pro decentralizované výroby vodíku či čerpací stanice.

Odstupové vzdálenosti jsou závislé na konkrétním řešení a využitých normách. Nelze tedy obecně určit konkrétní vzdálenost. Avšak přibližnou vzdálenost lze usuzovat z příkladu z praxe, kde v chemickém závodě okolo nízkotlakých zásobníků byla odstupová vzdálenost určena podle ČSN 73 0804 na min. 6,5 m v horizontálním směru a 10 m ve vertikálním směru.

Další bezpečnostní opatření mohou být požadována v zákonech, normách a směrnících provozovatele zásobníků. Může se např. jednat o zvýšení bezpečnosti pomocí stabilního hasicího zařízení. K tomu je potřeba dostatečné množství vody na min. 30 min.

Dalším omezením je směrnice Seveso III, která řeší prevenci závažných havárií a omezení jejich dopadů na zdraví lidí a životní prostředí. Tato směrnice je pro celý závod s nebezpečnými látkami, a tedy nejen pro jednu výrobní jednotku či zásobníky. V případě vybudování zásobníků vodíku v již existujícím závodě, na který spadají podmínky směrnice, je potřeba aktualizovat relevantní dokumenty. V případě vzniku nového závodu je potřeba schválení od úřadů a dotčená veřejnost má možnost se k záměru vyjádřit. Směrnice Seveso III udává pro vodík podlimitní množství 5 t a nadlimitní množství 50 t. [4]

V případě, že zásoba vodíku je pod 5 t, nevyplývají ze směrnice žádné povinnosti. Když kapacita vodíku je nad 5 t, tak je potřeba vypracovat politiku prevencí závažných havárií (přístupy a opatření) a dát informace k dispozici úřadům a veřejnosti. Když kapacita překročí 50 t, je nutné vypracovat bezpečnostní zprávu, vnitřní havarijní plán a spolupracovat na vnějším havarijním plánu. V rámci těchto dokumentů musejí být uvedeny informace o závodě, nebezpečných látkách, možných haváriích a vypracovaná analýza rizik. K vnitřnímu havarijnímu plánu se vyjadřují pracovníci závodu, ale k vnějšímu se vyjadřuje i veřejnost. Navíc v případě přítomnosti více druhů nebezpečných látek je potřeba udělat součet množství poddělených podlimitním nebo nadlimitním množstvím, a když je výsledek roven nebo větší než 1, tak na závod spadají pravidla směrnice [4].

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.11 Technická a technologická omezení

Technickým omezením u skladování plynného vodíku je nemožnost využití veškerého vodíku. Využitelné množství je závislé na konkrétním řešení a nejčastěji je určeno rozsahem pracovních tlaků kompresoru. Nicméně i v případě vtlačení vodíku do potrubí je minimální tlak v zásobníku limitován tlakem v potrubí. A ani v případě využívání vodíku na nízkém tlaku nelze využít veškerý vodík, aby nedošlo ke kontaminaci zásobníku, tzn. že vždy musí být v zásobníku přetlak.

S kompresory jsou technologická omezení v pracovním rozsahu tlaků na vstupu a výstupu. Např. u čerpacích stanic lze využívat jeden kompresor pro plnění různých tlakových zásobníků. Je však potřeba si uvědomit, že nelze technicky překračovat maximální kompresní poměr. Takže komprese musí probíhat postupně z nízkotlakého zásobníku do středotlakého a poté ze středotlakého do vysokotlakého. Problém ale nastává v okamžiku, kdy kompresor nepracuje ve svém optimálním režimu, což výrazně snižuje jeho životnost.

5.11.1 Normy a technická doporučení

ČSN EN 1127-1 ed.3 – Výbušná prostředí – Prevence a ochrana proti výbuchu – Část 1: Základní koncepce a metodika.

ČSN EN 12845 – Stabilní hasicí zařízení – Sprinklerová zařízení – Navrhování, instalace a údržba.

ČSN ISO 19880-1 – Plynný vodík – Čerpací stanice – Část 1: Obecné požadavky.

ČSN 34 2710 – Elektrická požární signalizace – Projektování, montáž, užívání, provoz, kontrola, servis a údržba.

ČSN EN ISO 4126-1 – Bezpečnostní pojistná zařízení proti nadměrnému tlaku – Část 1: Pojistné ventily.

ČSN EN ISO 4126-2 – Bezpečnostní pojistná zařízení proti nadměrnému tlaku – Část 2: Bezpečnostní zařízení s průtržnou membránou.

ČSN EN IEC 60079-10-1 ed.3 – Výbušné atmosféry – Část 10-1: Určování nebezpečných prostorů – Výbušné plynné atmosféry.

ČSN 73 0802 ed.2 – Požární bezpečnost staveb – Nevýrobní objekty.

ČSN 73 0804 ed.2 – Požární bezpečnost staveb – Výrobní objekty.

ČSN 73 0810 – Požární bezpečnost staveb – Společná ustanovení.

ČSN 73 0821 ed.2 – Požární bezpečnost staveb – Požární odolnost stavebních konstrukcí.

ČSN 73 0873 – Požární bezpečnost staveb – Zásobování požární vodou.

ČSN 73 0875 – Požární bezpečnost staveb – Stanovení podmínek pro navrhování elektrické požární signalizace v rámci požárně bezpečnostního řešení.

ČSN 73 6060 – Čerpací stanice pohonných hmot.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

ČSN EN 764-7 – Tlaková zařízení – Část 7: Bezpečnostní systémy pro netopená tlaková zařízení.

ČSN EN ISO 9809-1 – Lahve na plyny – Návrh, konstrukce a zkoušení znovuplnitelných bezešvých ocelových lahví a velkoobjemových lahví na plyny – Část 1: Lahve a velkoobjemové lahve ze zušlechtěné oceli s mezí pevnosti v tahu menší než 1 100 MPa.

ČSN EN ISO 9809-2 – Lahve na plyny – Návrh, konstrukce a zkoušení znovuplnitelných bezešvých ocelových lahví a velkoobjemových lahví na plyny – Část 2: Lahve a velkoobjemové lahve ze zušlechtěné oceli s mezí pevnosti v tahu 1 100 MPa nebo větší.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

5.12 Shrnutí

Skladování plynného vodíku je technologicky možné v různých tlakových úrovních. To zajišťuje možnost zvolit optimální variantu podle výroby a využití vodíku. Skladování a výdej jsou velmi snadné a flexibilní díky tomu, že se nemění forma vodíku. Nicméně skladování plynného vodíku je z ekonomického hlediska vhodnější po kratší dobu kvůli nízké hustotě, vysoké ceně tlakových zásobníků a nižší využitelnosti množství vodíku v zásobníku. Naopak pro malé množství a kratší dobu je skladování ve formě plynného vodíku velmi výhodné. Jen je potřeba mít na paměti, že se stále jedná o velmi hořlavý plyn a skladování probíhá při vysokých tlacích. Takže je nutné zajistit bezpečnostní opatření. Při jejich dodržení není plynný vodík z hlediska bezpečnosti horší než jiná paliva.

Z uvedeného přehledu vyplývá, že skladování vodíku v plynné formě představuje osvědčené a provozně velmi flexibilní řešení, jehož vhodnost je však výrazně závislá na konkrétním scénáři použití, zejména na objemu a délce skladování. Následující SWOT analýza (Obrázek 5.1) poskytuje souhrnný pohled na postavení skladování plynného vodíku a vytváří rámec pro jeho objektivní porovnání s ostatními způsoby uskladnění vodíku.

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Jednoduchý řetězec: Bez výroby a rozkladu další formy. Flexibilita využití: Lze rovnou využít v řetězci vodíkové mobility. Kompatibilita: Lze využít v existujících stanicích v ČR. Chemická stabilita: Vodík je za běžných podmínek stabilní. Technologická připravenost: TRL 9. Široké možnosti: Uskladnění ve velkém rozmezí tlaků, možnost volby optimální tlakové úrovně.	Bezpečnostní rizika: Hořlavý plyn, výbušné směsi se vzduchem (4–75 obj. %), nutnost přísných bezpečnostních opatření. Nízké využití skladovaného množství: Zbytkový tlak v zásobnících. Nízká hustota: 3,69 kg/m ³ při 45 bar, 14,94 kg/m ³ při 200 bar, 31,63 kg/m ³ při 500 bar. Vysoké tlaky: 30–1 000 bar. Nároky na materiály a riziko úniků.
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Dekarbonizace energetiky a dopravy: Pokud splní všechny podmínky EU pro RFNBO. Rozvoj P2G technologií: Využití přebytků OZE, stabilizace sítě a uskladnění energie. Evropské klimatické cíle: Podpora infrastruktury pro obnovitelné plyny.	Konkurence jiných nosičů vodíku: Amoniak, kapalný vodík, methanol, LOHC... Proměnlivost cen elektřiny: Náklady na výrobu jsou závislé na ceně obnovitelné energie. Dostupnost energie: Nízké využití elektrolyzéru v ČR. Investiční náročnost infrastruktury: Vysoké tlaky.

OBRÁZEK 5.1: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ PLYNNÉHO VODÍKU.

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Použité zkratky

Zkratka	Název
ČR	Česká republika
ČSN	Česká technická norma
Ex	Prostor s nebezpečím výbuchu
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky
PEM	Protonově výměnná membrána
PPA	Dlouhodobá smlouva o dodávce elektřiny
TRL	Úroveň technologické připravenosti

Plynný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] *Aspen HYSYS, version 15*. Aspen Tech.
- [2] *Hodnota emisního faktoru CO₂ z výroby a spotřeby elektřiny*. 2025; Available from: https://mpo.gov.cz/assets/cz/energetika/statistika/elektrina-a-teplo/2025/6/Metodika-CO2_2_2024.pdf.
- [3] *Commission Delegated Regulation (EU) 2023/1185*. 2023; Available from: https://eur-lex.europa.eu/eli/reg_del/2023/1185/oj.
- [4] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2012/18/EU*. 2012; Available from: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2012/18/oj/ces>.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6 Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Jan Sochor

Česká vodíková technologická platforma z.s., Hlavní 130, 250 68 Husinec-Řež

6.1 Obecné informace

6.1.1 Úvod do problematiky

Zkapalněný vodík je jednou z fyzikálních forem vodíku, která je využívána pro skladování vodíku zpravidla spojené s aplikacemi, které vyžadují velké množství energie. Způsob skladování a přepravy vodíku ve formě kapaliny je rozšířen především v USA, kde jsou obecně vzdálenosti mezi výrobnami a spotřebiteli vodíku vyšší v porovnání s Evropou, a vychází z vesmírného programu NASA, který zkapalněný vodík používal jako palivo pro své vesmírné projekty. Výhodou zkapalněného vodíku je jeho energetická hustota na objem, která v případě zkapalnění dosahuje hodnoty 70,8 kg na 1 m³, což je více než dvakrát tolik než skladování vodíku při 500 barech (viz Tabulka 6.1).

TABULKA 6.1: HUSTOTY VODÍKU PŘI RŮZNÝCH TLACÍCH A TEPLOTĚ 15 °C.

Tlak /Zkapalnění [bar]	Hustota H ₂ [kg/m ³]
200	14,94
300	21,15
500	31,63
Zkapalněný vodík	70,8

Zkapalněný vodík má řadu výhod oproti dalším potenciálním formám vodíku, především nižší risk v případě nekontrolovaného úniku vodíku (zkapalněný vodík hoří ve formě bleskového požáru, nikoliv tryskového požáru), menší riziko znečištění vodíku ve skladovací nádrži a vyšší množství skladovaného množství na m³ v porovnání s plyným vodíkem. Zásadní nevýhodou a technologickou výzvou je fakt, že zkapalnit vodík vyžaduje značné množství energie, se současnými technologiemi přibližně 10 [1] 13 kWh (tedy okolo 30 % samotné energie obsažené v palivu) na 1 kg vodíku v závislosti na velikosti zkapalňovače. Zkapalněný vodík je zároveň nezbytné skladovat minimálně při teplotách okolo -252,9 °C, aby nedocházelo k jeho odparu a ventilaci. K odparu nicméně vždy vzhledem k fyzikálním vlastnostem vodíku dochází. Ztráty při skladování zkapalněného vodíku v kryogenních nádržích, které mají obvykle sférický či válcovitý tvar, dosahují hodnot, které jsou odvislé od technologie skladování (například vakuové izolované skladování) a aktivního chlazení vodíku. Proto se hodnoty odparu pro stacionární skladování mohou lišit zdroj od zdroje a v některých případech mohou být i výrazně menší než 1 % odparu denně (např. v případě stacionárního skladování u projektu Kawasaki Heavy Industries pouhých 0,06 % denně[2]). Tento

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

odpar je následně nezbytné buď využít, nebo kontrolovaně ventilovat, protože dochází k nárůstu tlaku v zásobníku.

6.1.2 Vhodnost pro časový horizont skladování

Časový horizont skladování vodíku ve zkapalněné formě je zásadně ovlivněn typem použité skladovací technologie a schopností nádrže minimalizovat odpařování vodíku (tzv. boil-off gas, BOG). Z dlouhodobého hlediska představuje skladování kapalného vodíku méně výhodnou variantu oproti skladování plynného vodíku, a to zejména při porovnání s geologickými strukturami (např. solné kaverny) nebo přepravou plynným potrubím, které může zároveň plnit funkci sezónního zásobníku.

Na druhé straně má kapalný vodík výrazně vyšší objemovou hustotu energie než vodík v plynné formě i při vysokotlakém skladování (v řádu stovek bar), což jej činí atraktivním tam, kde je k dispozici omezený prostor nebo je vyžadována velká energetická kapacita v kompaktním objemu, například v přístavech, na průmyslových uzlech či pro zásobování raketového paliva.

K udržení vodíku v kapalné formě je nutné zachovat extrémně nízkou teplotu kolem $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, což vyžaduje kryogenní nádrže s vícevrstvou vakuovou izolací (MLI) a speciálními materiály odolávajícími křehnutí při velmi nízkých teplotách.

Odpar (boil-off) představuje hlavní technické omezení skladování kapalného vodíku.

- U velkoobjemových nádrží (řádově tisíce m^3) lze dosáhnout odparu pouze 0,05–0,2 % za den,
- u menších nádrží (1–100 m^3) bývá běžná hodnota 0,3–1 % za den,
- zatímco u mobilních či menších zásobníků může přesáhnout i 1 % denně.

Pro zamezení ztrát lze využít aktivní zchlazování a re-kondenzaci plynného vodíku (zero boil-off systems, ZBO), které však zvyšují investiční i provozní náklady. Alternativně lze odpařený vodík využít jako palivo pro lokální spotřebiče nebo jej stlačit do plynové zásobní nádoby.

Proces zkapalnění vodíku je mimořádně energeticky náročný – v současnosti vyžaduje přibližně 10–13 kWh elektrické energie na 1 kg vodíku, což odpovídá zhruba 30–40 % jeho spodní výhřevnosti. I při krátkodobém skladování proto zůstává celková energetická účinnost řetězce elektrolyzér–zkapalnění–skladování–zplynění relativně nízká.

Z investičního hlediska jsou kryogenní nádrže podstatně nákladnější než tlakové zásobníky pro plynný vodík. Náklady se pohybují v řádu desítek až stovek €/kg instalované kapacity v závislosti na velikosti a konstrukci. Provozní ztráty způsobené odparem navíc zvyšují jednotkové náklady při delším skladování. Z toho vyplývá, že ekonomická návratnost je příznivá pouze při krátkodobém (hodiny až jednotky dní) skladování ve velkých objemech nebo v případech, kdy je kapalný vodík již k dispozici z jiného důvodu (např. dovoz, raketové palivo, exportní terminály).

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Největší stacionární skladování kapalného vodíku na světě dokončila v roce 2022 agentura NASA ve svém Kennedyho vesmírném středisku. Nádrž o kapacitě 4 730 m³ (odpovídající přibližně 335 t LH₂) má kulovitý tvar s vakuovou izolací a využívá novou technologii izolačních skleněných mikrobublin, které podle NASA snižují tepelné ztráty a odpar až o 46 % oproti předchozím konstrukcím.

Součástí systému je také výměník tepla s možností přímého chlazení kapalného vodíku zkapalněným héliem, což teoreticky umožňuje plně eliminovat odpar (zero boil-off). Z praktického hlediska je však takové řešení vzhledem k extrémním nákladům (CAPEX) a provozní složitosti považováno za nekomerčně realizovatelné mimo specifické aplikace, jako je kosmický průmysl.

Při plnění bylo podle společnosti Air Products potřeba přibližně 50 speciálních trailerů se zkapalněným vodíkem. Nádrž má výšku 27 m a průměr 23 m – impozantní parametry, které ilustrují, že velký objem je klíčem k minimalizaci relativních odparových ztrát.

Z technického hlediska je krátkodobé skladování kapalného vodíku (v řádu hodin až několika dní) dobře proveditelné, zejména při použití velkoobjemových nádrží s kvalitní izolací nebo aktivním zchlazováním. Boil-off ztráty jsou v takovém případě akceptovatelné a lze je dále omezit re-kondenzací nebo využitím odparu jako paliva.

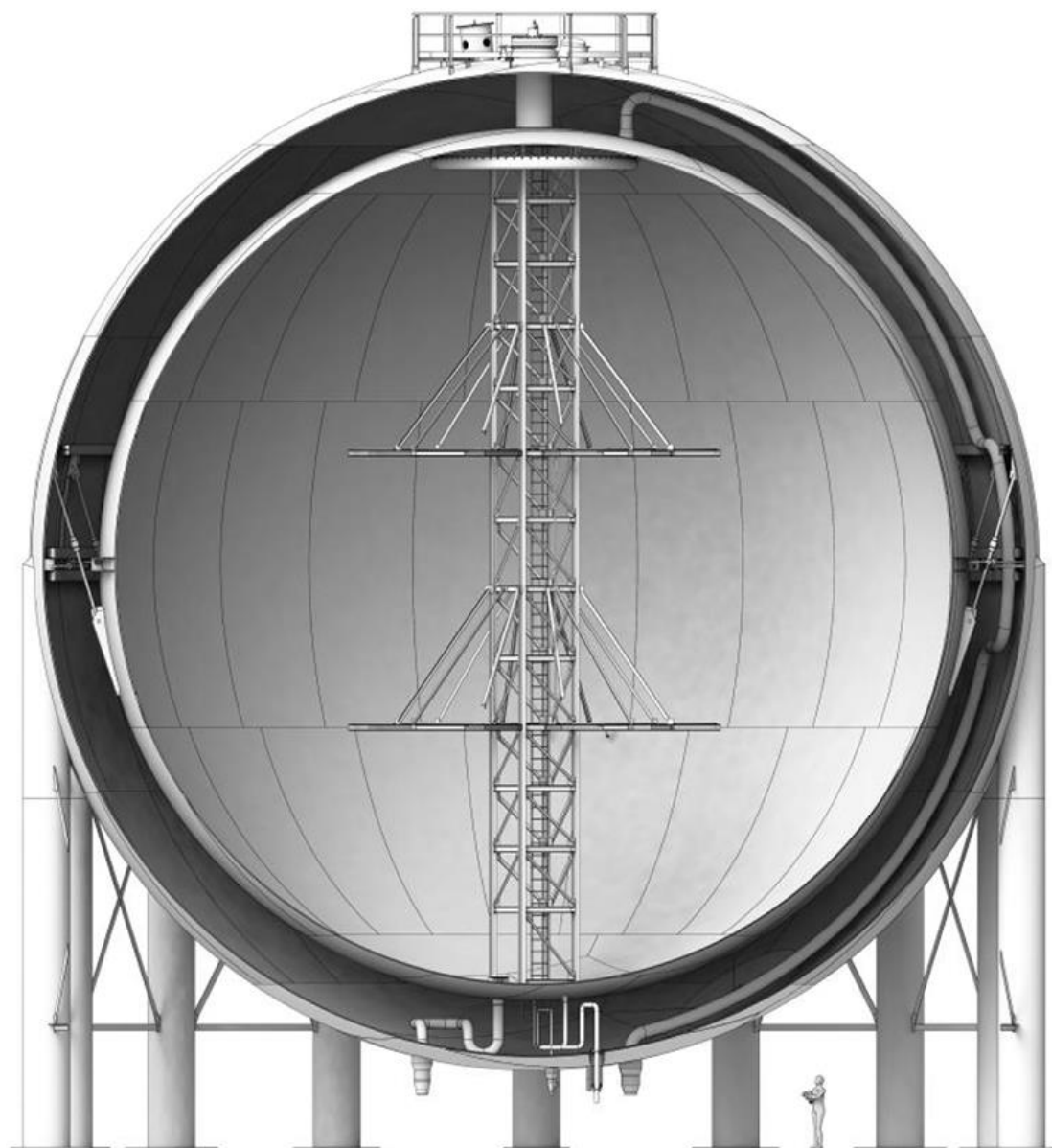
Z ekonomického hlediska se však kapalný vodík nevyplatí skladovat po delší dobu, protože kombinace vysokých pořizovacích nákladů a energetických ztrát ze zkapalnění vede k vysokým jednotkovým nákladům. Pro krátkodobé vyrovnávání dodávek nebo provozní zásobu v místech s omezeným prostorem však zkapalněný vodík zůstává technicky nejhustší a nejrychleji využitelnou formou vodíku.

Časový horizont skladování vodíku v kapalně formě je odvislý od zvoleného typu skladování a schopnosti skladovací nádrže omezit odpařování vodíku. Z dlouhodobého hlediska je nicméně skladování vodíku ve zkapalněné formě spíše horší variantou oproti skladování vodíku v plynné formě, a to především v případě porovnání se skladováním plynného vodíku v geologických strukturách či jeho přepravě v plynovodní soustavě, která slouží přirozeně jako skladovací zařízení pro sezónní potřeby. Množství skladovaného vodíku vztažené na objem je vzhledem k vyšší hustotě oproti skladování v plynné formě při vyšších tlacích výrazně vyšší, kryogenní skladovací nádrže jsou nákladnější na pořízení než nadzemní pro plynný vodík, a tak je ekonomičnost skladování otázkou použité technologie.

Skladování má kulovitý tvar s vakuovou izolací uvnitř skladovací nádoby (Obrázek 6.1). NASA využila pro izolaci novou technologii skleněných bublin, které má omezit ztráty odpařování oproti původnímu skladování až o 46 %. Společně s tím je v nádrži i výměník tepla s možností přímo uvnitř chladit zkapalněný vodík, díky čemuž je možné do budoucna hypoteticky eliminovat odpařování zcela, a to za předpokladu chlazení celé nádrže zchlazeným héliem [3]. Nádrž má kapacitu 4 730 m³, což jí umožní skladovat až téměř 335 tun zkapalněného vodíku, ačkoliv množství vodíku bude v nádrži kvůli fyzikálním možnostem vodíku a odporu nižší. K neúplnému naplnění bylo v srpnu dle

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

společnosti Air Products využito [4]. Na výšku měří zařízení 27 metrů a má průměr 23 metrů. Technologicky je sice skladování s chlazením heliem možné, nicméně z praktického hlediska a s ohledem na CAPEX celého řešení nelze předpokládat, že bude komerčně nasazováno.



OBRÁZEK 6.1: ŘEZ VNITŘKEM SKLADOVACÍHO ZAŘÍZENÍ NA ZKAPALNĚNÝ VODÍK V KENNEDYHO VESMÍRNÉM STŘEDISKU, ZDROJ: NASA.

6.1.3 Vhodnost úrovně řešení

Vhodnost skladování kapalného vodíku se významně liší podle měřítka, v němž je systém uvažován – od ostrovních nebo lokálních řešení až po národní či evropskou infrastrukturu. Každá úroveň má specifické požadavky na kapacitu, četnost cyklování, dostupnost infrastruktury a ekonomickou návratnost, které zásadně ovlivňují volbu optimálního způsobu skladování vodíku.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Pro ostrovní provozy (např. energeticky izolované obce, průmyslové areály či ostrovy bez napojení na plynárenskou síť) je vhodnost kapalného vodíku nízká. Důvodem je vysoká investiční a provozní náročnost kryogenních nádrží a ztráty způsobené odparem (boil-off), které jsou při menším měřítku výraznější.

V takových případech bývá výhodnější tlakové skladování plynného vodíku nebo chemické nosiče vodíku (např. amoniak), které umožňují jednodušší manipulaci a nižší ztráty. Kapalný vodík by zde dal smysl pouze v případech, kdy je nutné velmi rychlé doplňování většího množství vodíku (např. v ostrovním systému s dopravní infrastrukturou nebo leteckým provozem).

Na úrovni krajů či regionů může být skladování kapalného vodíku technicky i ekonomicky odůvodněné, zejména v oblastech s rozvinutou výrobou vodíku z obnovitelných zdrojů a potřebou distribuce na větší vzdálenosti (desítky až stovky kilometrů).

Kapalný vodík zde může sloužit jako mezisklad pro transportní a distribuční uzly, například mezi výrobními závody a plnicími stanicemi vodíku, nebo mezi elektrolyzéry a odběrnými body v dopravě a průmyslu. Vzhledem k jeho vysoké objemové hustotě energie umožňuje efektivnější přepravu ve srovnání s plynným vodíkem, což z něj činí vhodné médium pro regionální logistiku vodíku, zejména tam, kde ještě není vybudována plynovodní infrastruktura.

Na národní úrovni představuje kapalný vodík praktické a perspektivní řešení především pro zajištění zásobování vzdálenějších oblastí, případně pro vyrovnávání nabídky a poptávky mezi regionálními výrobními centry a spotřebními lokalitami.

Jakmile bude k dispozici stabilní a trvalá výroba vodíku z elektrolyzérů a plynárenská síť schopná přenášet vodík v kontinuálním režimu, může zkapalněný vodík plnit klíčovou roli v dopravním sektoru – zejména pro dálkovou nákladní, leteckou a námořní dopravu, kde je důraz kladen na vysokou hustotu energie a rychlost tankování.

Na evropské úrovni je kapalný vodík považován za potenciální logistický článek v rámci rozvoje mezinárodního obchodu s vodíkem. Vzhledem k jeho vysoké objemové hustotě a možnostem přepravy v cisternových lodích nebo železničních kontejnerech se jeví jako nejvhodnější forma přeshraniční přepravy zejména na velké vzdálenosti (např. import z jižní Evropy, severní Afriky nebo Blízkého východu).

V tomto měřítku se projevují úspory z rozsahu – velkoobjemové zkapalňovací závody a centrální skladovací terminály umožňují minimalizovat relativní ztráty odparu (na úroveň <0,1 %/den) a snížit specifické investiční náklady. Zkapalněný vodík tak může tvořit doplněk k potrubní přepravě a geologickému skladování, zejména pro vyrovnávání toků mezi regiony s přebytkem a nedostatkem výroby.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.1.4 Úroveň technologické připravenosti

Technologie stacionárního skladování zkapalněného vodíku (LH₂) je v současnosti vysoce rozvinutá a dosahuje stupně technologické připravenosti TRL 8–9, což znamená, že je komerčně dostupná a provozně ověřená v řadě průmyslových odvětví. Základní technické principy, tedy vakuově izolované nádrže a řízení odparu vodíku (boil-off management), jsou známy již desítky let a používají se například v kosmickém, chemickém a plynárenském průmyslu.

Moderní kryogenní zásobníky využívají kombinaci vakuové mezivrstvy, vícevrstvé reflexní izolace a speciálních materiálů, které minimalizují tepelné ztráty, a tím i rychlost odpařování vodíku.

Tyto systémy jsou standardní součástí průmyslové infrastruktury firem jako Linde, Air Products, Air Liquide, Chart Industries (vyrábějící zásobníky v České republice) či Kawasaki Heavy Industries, a to v rozsahu od menších zásobníků (jednotky až desítky m³) po velkoobjemové kulové nádrže (řádově tisíce m³). Taková řešení jsou běžně používána v kosmických střediscích NASA, ve výrobních závodech na LH₂ v USA, Evropě a Japonsku, či ve vodíkových přístavních terminálech (např. Kobe Hydrogen Terminal v Japonsku).

Tyto technologie jsou tedy komerčně zavedené, bezpečnostně certifikované a standardizované a představují spolehlivý způsob krátkodobého až střednědobého skladování zkapalněného vodíku.

Vedle komerčně dostupných řešení se v posledních letech vyvíjejí pokročilé varianty zaměřené na úplné odstranění ztrát odparem a zvýšení energetické účinnosti skladovacího procesu.

Aktivní re-liquefakce (tzv. Zero-Boil-Off, ZBO) – systémy, které zachytávají a znovu zkapalňují odpařený vodík pomocí kompresorů a kryogenních chladicích jednotek. Tím lze dosáhnout prakticky nulových ztrát při dlouhodobém skladování, ovšem za cenu vyšší spotřeby energie a investičních nákladů. Tyto technologie se nyní testují v rámci demonstračních projektů NASA, DLR či Kawasaki.

Integrované aktivní chlazení (např. s využitím zchlazeného hélia) – pokročilý koncept, který umožňuje udržovat teplotu kapalného vodíku pod bodem varu i při měnícím se tlaku. Takto vybavené nádrže by teoreticky mohly zcela eliminovat odpar, nicméně jejich technická složitost, CAPEX i energetická náročnost provozu zatím znemožňují jejich širší komerční nasazení.

Tyto technologie se tedy nacházejí v demonstrační fázi (TRL 5–7), kdy probíhá ověřování jejich dlouhodobé spolehlivosti, bezpečnosti a ekonomické návratnosti. Očekává se, že s rozvojem velkoobjemových terminálů pro dovoz a export vodíku (např. v Evropě, Austrálii či Japonsku) se postupně dostanou do praxe během příštích dekád.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.2 Popis způsobu skladování

Základem stacionárního skladování kapalného vodíku jsou kryogenní nádrže s vakuovou izolací, často ve sférickém nebo válcovém tvaru. Tyto nádrže se skládají z několika klíčových částí:

1. Vnitřní nádoba (inner vessel) – je vyrobena z nerezové oceli nebo hliníkových slitin odolávajících extrémně nízkým teplotám. Slouží k přímému uchovávání kapalného vodíku.
2. Vnější plášť (outer shell) – obklopuje vnitřní nádobu a vytváří s ní vakuový prostor, který minimalizuje přenos tepla konvekci a vedením.
3. Vakuová mezivrstva s vícevrstvou izolací (MLI – Multi-Layer Insulation) – skládá se z desítek až stovek tenkých reflexních vrstev (např. hliníková fólie oddělená polyesterovými materiály). Tato struktura výrazně snižuje tepelné záření dopadající na vnitřní nádobu.
4. Pojistné a regulační prvky – ventily, přetlakové pojistky a měřicí systémy pro kontrolu tlaku, teploty a množství vodíku.
5. Boil-off management systém – zařízení pro řízení odpařování vodíku, které umožňuje buď odpařený plyn zachytit a znovu zkapalnit (re-liquefaction), nebo jej využít jako palivo či vypustit řízeně do bezpečnostního ventilačního systému.

Při skladování kapalného vodíku nelze zcela zabránit tepelným ztrátám, které vedou k postupnému odpařování (boil-off). Typická míra odpařování u moderních izolovaných zásobníků se pohybuje v rozmezí 0,05–0,2 % objemu denně, v závislosti na velikosti a kvalitě izolace.

Odpařený vodík lze:

- odvádět a využívat například pro napájení lokálních zařízení nebo palivových článků,
- re-liquefikovat pomocí kompresoru a chladicí jednotky, čímž se snižují celkové ztráty,
- nebo řízeně vypouštět do atmosféry v souladu s bezpečnostními předpisy (např. ISO 21010, EN 13648).

V případě pokročilých systémů se uplatňuje aktivní chlazení (např. s využitím hélia či jiného kryogenního média), které umožňuje udržovat teplotu kapalného vodíku stabilně pod bodem varu, a tím zabránit odpařování i při delším skladování.

Stacionární zásobníky zkapalněného vodíku se vyrábějí v široké škále objemů:

- malé zásobníky (desítky až stovky litrů) – využívají se v laboratořích a výzkumných aplikacích,
- střední zásobníky (do 100 m³) – běžné v průmyslu a pro zásobování vodíkových čerpacích stanic,
- velkoobjemové nádrže (stovky až tisíce m³) – využívají se pro centrální zásobování, terminály a překladiště.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.3 Popis zpětného získání vodíku

Přeměna kapalného vodíku (LH_2) zpět na plynnou formu představuje nezbytný krok při jeho konečném využití v průmyslu, dopravě či při napojení na plynárenskou infrastrukturu. Tento proces se označuje jako regasifikace a spočívá v kontrolovaném ohřevu kapalného vodíku z teploty přibližně -253 °C na běžnou teplotu plynného vodíku (-20 °C až $+15\text{ °C}$) při požadovaném tlaku odběru.

Regasifikace probíhá v kryogenních výměnících tepla, kde kapalný vodík absorbuje teplo z okolního média (vzduch, voda, glykol, dusík aj.) a mění se zpět na plyn. Využívají se dva základní typy zařízení:

1. Atmosférické odpařovače (ambient vaporizers) – nejběžnější a technicky nejjednodušší řešení. Využívají přirozený přenos tepla z okolního vzduchu, který proudí přes lamelové hliníkové výměníky. Výhodou je nízká provozní náročnost, nevýhodou závislost na okolní teplotě a výkonová omezení při nízkých teplotách prostředí.
2. Mechanicky nebo kapalně vyhřívané odpařovače (forced vaporizers) – používají cirkulující kapalinu (např. vodu, glykol, teplý dusík), která je ohřívána buď elektrickým topným systémem, nebo odpadním teplem z jiného procesu (např. z průmyslových kompresorů, turbín či kogeneračních jednotek). Tento způsob umožňuje stabilní a přesnou regulaci výstupní teploty a je vhodný pro velkoobjemové nebo kontinuální provozy.

Regasifikace může být doplněna o tlakovou úpravu plynného vodíku — obvykle pomocí kryogenních kompresorů — pokud je nutné dodávat plyn do systémů s vyšším tlakem (např. 30–350 bar pro mobilitu, nebo 20–80 bar pro průmyslové aplikace).

Proces regasifikace kapalného vodíku je energeticky méně náročný než samotné zkapalnění, ale přesto představuje nezanedbatelný zdroj ztrát v celkovém řetězci „zkapalnění–skladování–regasifikace“.

Hlavní ztráty vznikají v důsledku:

- tepelné výměny – část tepla se ztrácí do okolí, zejména u atmosférických výměníků,
- odparu při manipulaci – při přečerpávání LH_2 mezi nádržemi a výparníky dochází k částečnému odpaření,
- nedokonalé účinnosti tepelného přenosu a přídavného ohřevu média.

Celkové energetické ztráty procesu regasifikace se obvykle pohybují mezi 1–3 % z energetického obsahu vodíku, v závislosti na zvoleném systému a měřítku provozu.

Z ekonomického hlediska tak regasifikace představuje relativně malou položku ve srovnání se zkapalněním, které může představovat až 25–30 % ztrát z celkového obsahu energie vodíku.

V ideálním případě může být regasifikační teplo získáváno z odpadního tepla jiných průmyslových procesů, což zvyšuje celkovou účinnost systému. Naopak při použití elektrického ohřevu může účinnost klesat v závislosti na zdroji elektřiny.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

V praxi se regasifikační jednotky instalují:

- přímo v importních nebo výrobních terminálech zkapalněného vodíku,
- u koncových odběratelů (např. průmyslové podniky, plnicí stanice),
- nebo jako součást překladišť LH_2 (např. při přechodu z lodní na pozemní dopravu).

Regasifikace musí být řízena tak, aby nedocházelo k prudkým tlakovým výkyvům ani ke kondenzaci vlhkosti na výměnících, což by mohlo snižovat jejich účinnost nebo způsobovat námrazu.

U velkoobjemových zařízení se proto používají automatické regulační systémy pro kontrolu teploty, tlaku a průtoku, často napojené na integrované SCADA systémy.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.4 Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích

Potenciál využití zkapalněného vodíku v dopravních prostředcích je nejvyšší v aplikacích vyžadující velké množství energie na palubě vozidla, ať už se jedná o nákladní, železniční či leteckou nebo potenciálně námořní dopravu. Většina výrobců vozidel, ať už osobních aut, autobusů či kamionů využívá pro uskladnění plyný vodík při tlaku 700 či 350 bar. Výhodou využití zkapalněného vodíku je rychlejší možnost tankování (CAPEX i OPEX plnicích stanic na kapalný vodík je nižší než na plyný). Nevýhodou je faktor odparu, a tedy i potenciál využití jen v prostředcích, které se vyznačují nepřetržitým provozem.

V případě kapalného vodíku ho bylo využito pro pohon spalovacího motoru [5]. V posledních letech se testováním kapalného vodíku pro závodní účely zviditelnila Toyota se svým konceptem GR LH₂ [6]. Nad rámec demonstračních projektů se v oblasti silniční dopravy zkapalněným vodíkem zabývá společnost Daimler, která plánuje využít zkapalněný vodík pro nákladní dopravu [7]. Daimler počítá s komercializací nad rámec testování vozidel u vybraných partnerů až od roku 2030 oproti původně předpokládanému roku 2027 kvůli pomalejšímu rozjezdu vodíkové mobility, než bylo před lety předpokládáno.

V porovnání se silniční dopravou je otázka využití kapalného vodíku řešena zejména v kontextu letecké a lodní přepravy. V oblasti letecké dopravy existuje na světové úrovni řada start-upů vyvíjejících nové koncepty vodíkových letadel. V roce 2023 například proběhlo testování letadla na zkapalněný vodík v rámci projektu H2Fly v Německu, na kterém spolupracovala společnost Air Products. Dalším relevantním hráčem je společnost ZeroAvia, která testuje zkapalněný vodík pro svůj regionální koncept vrtulového letadla poháněného vodíkem s palivovými články. Nad rámec start-upů se do rozvoje letadlové dopravy se zkapalněným vodíkem zapojila i společnost Airbus. Na začátku roku 2025 nicméně společnost Airbus svůj vodíkový program posunula a počítá s komerčním nasazením civilního letadla na vodík až v letech 2040 až 2045. Civilní letectví počítá v příštích letech s dekarbonizací primárně prostřednictvím biopaliv a přimíchávání syntetických leteckých paliv.

Demonstrační projekty využívající zkapalněný vodík pro lodní dopravu lze historicky dohledat až k počátku 21. století. Historicky první lodí využívající jako palivo kapalný vodík je loď s názvem MF Hydra, schopná přepravit až 300 pasažérů, využívající 200 kW palivový článek a dieselové generátory k pohánění elektrického motoru. MF Hydra pluje v Norsku a zkapalněný vodík je dodáván z Německa. Společnost provozující MF Hydu vyzdvihuje především faktor vyššího dojezdu oproti bateriovým lodím [8] a to se zdá být relativně aktuálním tématem i v roce 2025.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.5 Aplikace v podmínkách České republiky

Potenciál aplikace v podmínkách České republiky je v současnosti poměrně malý, a to vzhledem k malým objemům, které je nutné distribuovat. Využití kapalného vodíku je vhodné až v případě, pokud dojde k navýšení počtu vozidel na silnicích, kdy zásobení plnicích stanic plyným vodíkem začne být komplikovanější. Prozatím je ale odběr vodíku nahodilý a v ČR neexistuje jediný projekt, který by počítal s výtočí vodíku v řádech několika tun denně, které by bylo možné naplnit jen kapalným vodíkem nebo alternativně přistavenými trailery bez přepouštění plynu.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.6 Účinnost skladování a zpětné konverze

Energetická náročnost zkapalnění vodíku a jeho následné skladování je zatíženo řadou ztrát vycházející z faktu, že kapalina je skladována při teplotách okolo -253 °C , přičemž postupem času dochází k prostupu tepla z venkovního pláště do vnitřku skladovací nádoby. Ke zkapalnění vodíku je potřeba přibližně 10–13 kWh energie a ztráty při skladování se významně liší podle využití technologie a mohou být v rozmezí od desetin % denně po jednotky % denně (viz kapitola 6.1.2). Ztráty nicméně mohou být minimalizovány zpětným odchytem vodíku případ od případu či aktivním chlazením skladovacího zařízení, což ale zvyšuje energetickou spotřebu. Na čerpací stanici je nicméně značnou výhodou využitelnost nízké teploty pro výdej vodíku buď prostřednictvím kompresorů k tomu navržených, nebo při zplynování vodíku je možné ušetřit energie pro chlazení vodíku.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.7 Ekonomické aspekty

Pro ekonomické aspekty skladování zkapalněného vodíku v zásobnících vhodných pro tuzemské využití byly poptány informace od společnosti Chart Industries, která vyrábí kryogenní skladovací zařízení na území České republiky. V Evropě se používají standardizované řady zásobníků o objemech od 10 do 110 m³, které jsou schopné uskladnit od 790 do 7 810 kg vodíku. Zakázková výroba nicméně může doručit výrazně větší zásobníky o objemech až 500 m³. Čím větší objem nádrží, tím nižší cena přepočtená na kapacitu skladování na 1 kg vodíku. Při 110 m³ by se cena za samotný zásobník (bez připojovacích trubek, armatur a navazující infrastruktury) měla pohybovat okolo 90 € za 1 kg vodíku, tedy přibližně 703 000 € za zásobník.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.8 Ekologické aspekty

Emisní náročnost zkapalněného vodíku je spojena především se spotřebou elektrické energie pro zkapalnění a ztráty při zacházení s vodíkem. Emisní náročnost tedy závisí na emisní stopě použité elektřiny. V případě využití obnovitelných zdrojů energie jsou emise nulové. Pro snížení emisí s ohledem na výpočet emisí RFNBO je nicméně nezbytné počítat se zasmluvněním elektřiny například u zkapalňovače za podobných podmínek jako pro výrobu RFNBO. V případě využití elektřiny ze sítě bez plnění podmínek má elektřina v ČR emisní stopu 340 g CO₂/kWh podle statistik MPO za rok 2024 a 477 g CO₂/kWh podle aktu v přenesené pravomoci k výrobě RFNBO, která bere data z roku 2020 a počítá i s nepřímými emisemi. Tato hodnota je závazná pro výpočet emisí obnovitelného vodíku.

Pro výpočet emisní stopy je nezbytné počítat se spotřebou elektrické energie v rámci zkapalňování na úrovni okolo 10 kWh na 1 kg vodíku, což v případě emisí ze sítě přidá ke každému kg vodíku až 4,77 kg CO₂, tedy hodnotu, která výrazně převyšuje povolených 3,38 kg CO₂ na 1 kg vodíku požadovaných po RFNBO. Do výpočtu by měly být zahrnuty také uvažované ztráty a případné úniky vodíku do ovzduší, tedy i jeho přímé emise. Ty však v době zpracování této analýzy nebyly vědecky přesně vyčísleny. Současné odhady je přibližují na úrovni přibližně 11násobku GWP oxidu uhličitého při horizontu 100 let.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.9 Strategická a bezpečnostní opatření

1. Základní principy a řízení tlaku / odparu (BOG)

Kapalný vodík se při skladování samočinně odpařuje (BOG). Odpařený plyn zvyšuje tlak v nádrži a musí být bezpečně vypouštěn či uskladněn. Pro minimalizaci ztrát a snížení rizika jsou preferovány systémy s řízeným vypouštěním BOG nebo aktivním znovuzkapalňováním, pokud je provozovna součástí zkapalňovače. Návrh musí reflektovat frekvenci a objem BOG při provozních i mimořádných stavech.

2. Ventilace a flérování

Venkovní odvětrání je standardní; při chemických areálech se může uvažovat i o kontrolovaném spalování jako poslední možnosti (na flérách). U flér je třeba navrhnout odpovídající výšku a bezpečné vzdálenosti.

3. Materiály, konstrukce a vodíkové křehnutí

Materiály pro nádrže a armatury musí být voleny s ohledem na kryogenní teploty a riziko vodíkového křehnutí. U LH_2 se běžně používají hliníkové slitiny (specifické kryogenní slitiny) a austenitické nerezové oceli a v kritických částech niklové slitiny. Křehnutí je obzvlášť rizikové v místech, kde může docházet k difuzi atomárního vodíku do slitiny (jako jsou armatury a další). Nutné jsou inspekce svarů, kontrola mikrotrhlin a návrh omezit materiály náchylné k vodíkovému křehnutí.

4. Ortho-/para-konverze

Při zkapalňování vodíku dochází ke změně ortho-para, což je exotermní proces. Moderní zkapalňovací linky proto obsahují ortho-para konvertory, které provádějí konverzi řízeně již během procesu zkapalňování, aby se zabránilo pozdějšímu uvolňování tepla v nádrži (které by zvýšilo odpar). Nesprávně vyřešená konverze může vést ke zvýšenému BOG a nutnosti častějšího větrání.

5. Detekce úniku a monitoring

Detekce vodíku musí být vícevrstvá, doporučuje se kombinace čidel u podlahy, stropu a přímo u potenciálních únikových míst (armatury, příruby, ventily). U vnitřních prostor je vhodný i monitoring kyslíku:

- senzory (TCD/polovodičové/katalytické tam, kde je dostupný kyslík; termo-konduktivní senzory jsou vhodné pro H_2), umístěné u stropu (protože vodík má tendenci stoupat), ale také v nízkých bodech u rizikových zařízení kvůli případnému krátkodobému klesání chladného plynu; senzory by měly mít redundanci,
- detektory plamene (UV/IR) pro zachycení neviditelného plamene,
- termokamery pro monitorování povrchových teplot a identifikaci studených bodů/kondenzace,
- systémy tlaku a teploty na nádržích s kontinuálním dohledem.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6. Vliv kondenzace vzduchu / LOX

Při úniku velmi chladného LH_2 dochází k lokální kondenzaci vzduchu; kondenzát může být bohatý na kyslík (LOX), což výrazně zvyšuje riziko zahoření nebo výbuchu, zejména v kombinaci s organickými materiály.

7. Chování mraku chladného plynu

Studený plynný vodík může být krátkodobě hustší než okolní vzduch, a tedy klesat a kumulovat se v nízkých bodech (kanály, šachty, zákopy). Později se ohřeje a stoupá. To ovlivňuje rozmístění větrání, detektorů a bezpečnostní bariéry. V návrhu je třeba provést CFD analýzu šíření plynu pro konkrétní uspořádání areálu.

8. Požární ochrana a taktika zásahu

Standardní zásah často spočívá v izolaci oblasti a řízeném uvolnění/odvětrání vodíku spíše než v přímém hašení, ale volba taktiky závisí na okolních podmínkách. Při přítomnosti LOX nebo jiných rizik může být potřeba aktivní ochlazování, inertizace prostor dusíkem a koordinace se speciálními týmy. Hasiči musí být školeni pro jednotlivé scénáře a mít konkrétní EOP havarijní předpisy.

9. Elektrická jiskra a zapalitelnost

Vodík má nízkou iniciační energii jiskry a široký rozsah výbušnosti (cca 4–75 % v objemu ve směsi se vzduchem). Proto jsou nezbytné návrhové principy bezjiskrového uspořádání v rizikových oblastech (EX zóny, uzemnění a další).

10. Zónování (ATEX/IECEx)

Prostor kolem nádrží a potrubí musí být klasifikován podle stupně rizika (Zone 0/1/2 dle ATEX/IECEx norem) a elektroinstalace/zařízení podle toho zvoleny. Ventilace a překrytí musí minimalizovat vznik výbušných atmosfér.

11. Mechanické prvky a izolace

Nádrže LH_2 bývají vakuově izolované s vícevrstvou izolací a často dvojitou stěnou. Návrh musí zohlednit tepelné mosty, podmínky montáže, přístup pro údržbu a ochranu před mechanickým poškozením.

12. Zkoušky, inspekce a údržba

Povinné jsou tlakové zkoušky, test těsnosti, kontrola potrubí, oblečení, termokamery, revize pojistných ventilů a pravidelná kalibrace detektorů.

13. Dokumentace, normy a legislativa

Návrh a provoz by měly odpovídat mezinárodním normám a doporučením, např.: NFPA 2 (Hydrogen Technologies Code), ISO/TR 15916 (Basic considerations for the safety of hydrogen systems), příslušným evropským a národním normám pro kryogenní nádoby a tlaková zařízení.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

14. Systémové návrhy pro minimalizaci rizik

- Redundance bezpečnostních prvků (dvojité pojistné ventily či detektory).
- Použití reliquefieru a BOG recovery k minimalizaci spalování a emisí.
- Vytvoření samostatných požárních úseků („hnízdění“), i když se sekce dělí, je nutno v havarijním plánu počítat s kumulací jednotlivých problematických aspektů (tepelná zátěž, LOX).
- Dimenzování odstupových vzdáleností podle konkrétních tabulek a CFD modelů.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.10 Legislativní omezení

Pro skladování kapalného vodíku neexistují přímá legislativní omezení. Nicméně s množstvím uskladněného vodíku rostou i nároky na odstupové vzdálenosti a bezpečnostní opatření. Z tohoto důvodu může docházet k omezení v blízkosti zastavěného území. To je nejpravděpodobnější pro decentralizované výroby vodíku či čerpací stanice.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.11 Technická a technologická omezení

Technická a technologická omezení vychází z odparu zkapalněného vodíku a předurčují jej k tomu, že nelze předpokládat skladování vodíku v této formě po delší časový horizont. Pro účely tlakování skladovacích nádrží nelze využít plnou kapacitu skladování kvůli rezervě při budování tlaku z odparu. Z hlediska této studie je vhodné počítat s 5% omezením skladovací kapacity. Mezi další technologická omezení ve spojení se složitou unijní regulací patří problém s fluktuací výkonu zkapalňovače, který je vhodné provozovat bez častého vypínání a zapínání. Zkapalňovače nejsou tedy vhodným řešením v případě dodávky vodíku z intermitentních zdrojů energie.

6.11.1 Normy a technická doporučení

TABULKA 6.2: PŘEHLED NOREM A TECHNICKÝCH DOPORUČENÍ.

Norma	Zařazení	Popis
CGA H-3-2024	Standard for cryogenic hydrogen storage	Vakuem izolované skladovací tanky
ISO 13985:2006	Liquid hydrogen – Land vehicle fuel tanks	Na normy plnění pozemních vozidel, zaměřené na bezpečnost
NFPA 55	Compressed gases and cryogenic fluids code	Na skladování zkapalněného vodíku v USA
ISO 14687:2025	Hydrogen fuel quality — Product specification	Specifikace kvality vodíku pro pozemní vozidla
ISO/TR 15916:2015	Basic considerations for the safety of hydrogen systems	Základní požadavky pro vodíkové systémy v kapalně či plynné formě
CEN/TC 268	Cryogenic vessels	Evropská standardizace pro kryogenní nádrže (vakuové či jiné), a to jak pro mobilitu, tak pro stacionární skladování

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

6.12 Shrnutí

Skladování kapalného vodíku je technicky možné ve speciálních kryogenních nádržích, které mohou být vakuově nebo nevakuově izolované. Typ použité izolace zásadně ovlivňuje míru odparu (boil-off gas), a tím i celkovou provozní účinnost a bezpečnost systému. Kapalný vodík vyžaduje vysoce sofistikovanou infrastrukturu, náročné technologické podmínky a přísné bezpečnostní standardy, což jej činí ekonomicky i technicky náročnějším řešením než skladování vodíku ve stlačené formě.

Z těchto důvodů dává kapalný vodík smysl především při větších objemech skladování a přepravy, kde se výhody vysoké objemové hustoty energie projeví ve výraznějších úsporách v logistice a snížení nákladů na jednotku přepravovaného vodíku. Pro menší nebo decentralizované projekty by byla jeho aplikace ekonomicky neefektivní.

Rozvoj infrastruktury pro kapalný vodík by proto vyžadoval významné rozšíření vodíkové mobility, zejména v oblasti těžké nákladní dopravy, dálkové autobusové dopravy, železničních aplikací či letectví, kde by mohla být tato forma skladování a distribuce vodíku efektivně využita.

Z pohledu koncových aplikací představuje využití kapalného vodíku přímo ve vozidlech jednu z hlavních potenciálních výhod této formy – umožňuje delší dojezd, rychlejší tankování a vyšší hustotu energie ve srovnání se stlačeným vodíkem.

Celkově lze tedy říct, že kapalný vodík má své opodstatnění zejména v rozsáhlých logistických řetězcích a pro potřeby vodíkové mobility ve velkém měřítku, zatímco pro běžné stacionární skladování vodíku v České republice zůstává jeho využití v dohledné době spíše nepravděpodobné.

Z výše uvedených skutečností je patrné, že kapalný vodík představuje technologii s výraznými logistickými přínosy, avšak současně s vysokými nároky na infrastrukturu, investice a provozní bezpečnost. Jeho uplatnění je proto podmíněno především rozsahem aplikace a dostupností odpovídajícího technologického zázemí. Pro systematické zhodnocení faktorů, které podporují či naopak limitují širší nasazení této formy skladování, je dále uvedena SWOT analýza (Obrázek 6.2). Ta umožňuje strukturovaně posoudit hlavní výhody a nevýhody kapalného vodíku a současně identifikovat klíčové příležitosti a rizika spojená s jeho implementací v oblasti energetiky a vodíkové mobility.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Vysoká úroveň technologické připravenosti: TRL 8–9. Nízký tlak: LH₂ se skladuje při tlacích blízkých atmosférickému (nebo mírně zvýšených, do 5–10 bar). To eliminuje riziko explozivního roztržení tlakové nádoby, které hrozí u 700 bar. Škálovatelnost: s rostoucí velikostí nádrže se zlepšuje poměr povrchu k objemu. Velké kulové nádrže (např. NASA v Kennedy Space Center) mají přirozeně nižší míru odparu než malé nádrže. Skladování většího objemu: v porovnání s plynným vodíkem jsou objemy skladovaného vodíku stacionárně výrazně vyšší, a to kvůli vyšší energetické hustotě. Odpařování energeticky nenáročné: lze skladovat v kapalně formě a následně bez významné energetické spotřeby odpařit na plynný vodík a využít v místě potřeby.	Ztrátovost: ztráty při zkapalnění cca 30–35 % energie ve vodíku jsou doprovázeny ztrátami při skladování, kdy dochází u řady systémů k odparu (boil-off) 1–3 % denně, v závislosti na využití technologii. U velkých nádrží kulovitého typu může být odpar nižší do 1 %. Dlouhodobé skladování: LH₂ není vhodný pro dlouhodobé skladování vodíku právě kvůli ztrátám. Vakuově izolované nádrže jsou nákladné: nádrže na LH₂ jsou nákladnější než na LNG či plynný vodík.
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Zero-Boil-Off (ZBO) technologie: integrace aktivního chlazení (cryocoolers) přímo do nádrží, které rekondenzují odpařený plyn. Nové izolační materiály: použití aerogelů nebo MLI (Multi-Layer Insulation) ve vakuovém meziprostoru pro snížení tepelných toků radiací a vedením, příležitost pro výzkum a vývoj. Centrální hub poskytující palivo i na velké vzdálenosti: díky vyšší energetické hustotě je možné vodík dopravovat na větší vzdálenosti tak, aby to bylo ekonomické v porovnání s plynným vodíkem.	Bezpečnost: ztráta vakua: izolace spoléhá na vakuum mezi dvěma stěnami nádrže. Pokud dojde k porušení vnějšího pláště, vzduch vnikne dovnitř, kondenzuje a zmrazí na vnitřní stěně, což vede k rapidnímu varu vodíku, nárůstu tlaku a potenciální explozi (BLEVE - Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion). Bezpečnost: pokud se v nádrži vytvoří vrstvy o různé teplotě/hustotě a náhle se promíchají (rollover), dojde k masivnímu uvolnění par a skokovému nárůstu tlaku. Složitě zacházení s kapalinou: dokonale izolované armatury a další zařízení pro handling vodíku jsou podmínkou a bývají nejčastěji největším rizikem z hlediska bezpečnosti.

OBRÁZEK 6.2: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ KAPALNÉHO VODÍKU.

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Použité zkratky

Zkratka	Název
LH ₂	Zkapalněný vodík
LNG	Zkapalněný zemní plyn
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu
N4G	Net4Gas
NASA	Národní úřad pro letectví a vesmír USA
RFNBO	Obnovitelné palivo nebiologického původu
TRL	Úroveň technologické připravenosti
USA	Spojené státy americké
ČR	Česká republika

Kapalný vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] Patonia A., Ledesma D., and Poudineh R., 2023 “Hydrogen storage for a net-zero carbon future,” Oxford Institute for Energy Studies.
- [2] “Kawasaki Proves Excellent Thermal-insulation Performance for Liquefied Hydrogen Storage Tanks | Kawasaki Heavy Industries, Ltd.” Accessed: Aug. 18, 2025. [Online]. Available: https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20231211_8742
- [3] “NASA Hydrogen History Informs World’s Hydrogen Future | NASA Spinoff.” Accessed: Feb. 11, 2025. [Online]. Available: https://spinoff.nasa.gov/NASA_Hydrogen_History_Informs_World%E2%80%99s_Hydrogen_Future
- [4] “Air Products Completes Liquid Hydrogen Fill at NASA’s Kennedy Space Center | News Release.” Accessed: Aug. 21, 2025. [Online]. Available: <https://www.airproducts.com/company/news-center/2025/08/0821-air-products-liquid-hydrogen-nasa-kennedy-space-center>
- [5] “BMW Group Hydrogen Technology.” Accessed: Feb. 11, 2026. [Online]. Available: <https://www.bmwgroup.com/en/innovation/drive-technologies/hydrogen.html>
- [6] “TOYOTA GAZOO Racing unveils liquid hydrogen-fueled ‘GR LH2 Racing Concept’ at Le Mans.” Accessed: Aug. 11, 2025. [Online]. Available: <https://newsroom.toyota.eu/toyota-gazoo-racing-unveils-liquid-hydrogen-fueled-gr-lh2-racing-concept-at-le-mans>
- [7] “Daimler Truck #HydrogenRecordRun: Mercedes-Benz GenH2 Truck cracks 1,000 kilometer mark with one fill of liquid hydrogen | Daimler Truck.” Accessed: Aug. 22, 2025. [Online]. Available: <https://www.daimlertruck.com/en/newsroom/pressrelease/daimler-truck-hydrogenrecordrun-mercedes-benz-genh2-truck-cracks-1000-kilometer-mark-with-one-fill-of-liquid-hydrogen-52369346>
- [8] “Harnessing hydrogen power for world-first coastal-class research vessel.” Accessed: Feb. 11, 2026. [Online]. Available: <https://blog.ballard.com/marine/harnessing-hydrogen-power-world-first-coastal-class-research-vessel>

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7 Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

Ondřej Asztalos

ORLEN Unipetrol RPA s.r.o., Záluží 1, 436 70 Litvínov

7.1 Obecné informace

7.1.1 Úvod do problematiky

Jedná se o plynou směs zemního plynu a vodíku v různých poměrech od 0 do 100 % objemu. Směs je bezbarvá a přirozeně bez zápachu, nicméně běžně se do zemního plynu přidávají odoranty pro možnost detekce úniku. V uzavřeném prostoru je směs stabilní za nepřístupu kyslíku nebo jiných oxidačních činidel. Za normálních podmínek (0 °C, 101 325 Pa) závisí hustota směsi na koncentraci vodíku. Pro srovnání: hustota vodíku je 0,08988 kg/m³ a hustota zemního plynu přibližně 0,7 kg/m³. Hodnoty hustoty směsi uvádí Tabulka 7.1.

TABULKA 7.1: VLIV KONCENTRACE VODÍKU NA HUSTOTU SMĚSI.

Koncentrace H ₂ ve směsi (obj.)	Hustota směsi [kg/m ³]
0 %	0,70
5 %	0,69
10 %	0,65
20 %	0,59
50 %	0,40
90 %	0,15
100 %	0,09

Výhodou využívání směsi zemního plynu s vodíkem je možnost relativně snadné a okamžité implementace do stávajících potrubních soustav, i když v relativně malé koncentraci.

Naopak její nevýhodou je nižší energetická hustota oproti čistému zemnímu plynu, nutnost separace a dočišťování, nebo větší pravděpodobnost úniků netěsnostmi v systémech.

7.1.2 Vhodnost pro časový horizont skladování

Skladování směsi zemního plynu s vodíkem se principiálně podobá skladování čistého zemního plynu nebo čistého vodíku. Skladování do vysokotlakých ocelových zásobníků není řešeno kvůli jejich malé kapacitě vzhledem k nízké hustotě a potřebě vysoké komprese a žádným výhodám oproti skladování čistého vodíku. Řešené uskladnění je zaměřeno na podzemní zásobníky a potrubí, které může sloužit jako buffer. Směs lze skladovat jak krátkodobě, tak i na delší dobu. Největší důraz musí být kladen na těsnost systému skladování a na omezení úniků, jelikož se v případě vodíku jedná o nejmenší

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

molekulu náchylnou na úniky netěsnostmi. Hlavním problémem celého řetězce uskladnění je jeho ekonomika. Kvůli nízké hustotě vodíku jsou zásobníky schopny pojmout malé množství směsi, ovšem stále více než oproti čistému vodíku.

Krátkodobé skladování

Krátkodobě se směs nevyplácí ukládat do podzemních struktur z důvodu náročné komprese na úroveň 120–150 bar. Vzhledem k parametrům tranzitní soustavy v ČR (velké průměry i délka) lze tranzitní soustavu (TS) považovat také za formu skladování s velmi vysokou kapacitou. Tato kapacita je patrná z Tabulky 7.2, kde je kapacita tranzitní soustavy při různých koncentracích vodíku (tlak 60 bar, DN 1000, teplota 15 °C). Jeví se tak vhodné využít potrubní soustavy jako krátkodobého uskladnění vyrobeného vodíku a potrubí považovat za vyrovnávací zásobník. V tomto případě je skladování spíše otázkou bilancování toků do potrubí a z potrubí [1].

TABULKA 7.2: KAPACITA TRANZITNÍ SOUSTAVY PRO RŮZNÉ KONCENTRACE SMĚSI ZEMNÍHO PLYNU S VODÍKEM.

Koncentrace H ₂ ve směsi (obj.)	Množství H ₂ ve 100 km potrubí [t]	Množství ZP ve 100 km potrubí [t]
0 %	0	3 562
10 %	38,2	3 206
20 %	76,4	2 849
50 %	191	1 781
90 %	343	356

Sezónní/ Dlouhodobé skladování

Dlouhodobé skladování směsi zemního plynu s vodíkem má větší potenciál ve využívání současných podzemních zásobníků plynu (PZP). Tento typ skladování se pro zemní plyn používá již standardně a pro směs by tedy neměl být prakticky problém při dostatečném monitoringu a zabránění potenciálním únikům [1, 2].

7.1.3 Vhodnost úrovně řešení

Skladování směsi zemního plynu s vodíkem není pro účely ostrovních řešení nebo na úrovni krajů příliš vhodné. Na těchto úrovních je sice možné využívat distribuční potrubní soustavy jako kapacity pro uložení směsi, nicméně se jedná vzhledem k malým průměrům distribuční soustavy (DS) o malé až nepoužitelné kapacity. Vzhledem k malé hustotě směsi a koncentraci vodíku se pro tyto případy ekonomicky jeví jako nevhodné stavět nadzemní tlakové zásobníky [3]. Vzhledem k malé kapacitě tlakových zásobníků se zvyšuje náklad na jeho uskladnění. Dalším důvodem je náklad na jeho následnou separaci.

S rostoucím množstvím směsi, které je potřeba uskladnit, rostou také nároky na potřebný prostor pro skladování. Lze tedy využívat například podzemní zásobníky pro zemní plyn. V České republice

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

se aktuálně nachází 9 lokalit s podzemními zásobníky, jedná se převážně o vytěžená ložiska, která by mohla být vhodná i pro skladování směsi na národní úrovni. Jejich připravenost, a do jaké koncentrace, se ovšem musí ještě prošetřit [3].

7.1.4 Úroveň technologické připravenosti

Možnost skladování směsi zemního plynu s vodíkem není v podmínkách České republiky rozšířenou a vyzkoušenou záležitostí. V distribuční soustavě se momentálně směs nevyskytuje, ale probíhají první pilotní projekty, které testují připravenost na směs až do 20 % (obj.). Nejpokročilejším a nejvíce ozkoušeným projektem v Čechách je projekt GasNetu v Hranicích u Aše. Distributor zde připravuje plynárenskou síť na přimíchávání vodíku do koncentrace 10 % (obj.) se záměrem zvyšovat koncentraci až na 20 % (obj.). V rámci tohoto projektu dochází jak k modernizaci sítě, tak i k testování a přípravě spotřebičů v domácnostech. To znamená, že by mohla distribuční soustava (DS) být způsobilá k udržení směsi jako zásobník, ne ovšem do vyšších koncentrací než zmíněných 20 % (obj.). Pro tyto nízké koncentrace je TRL 5–6.

V tranzitní soustavě (TS) je předpoklad ještě menší koncentrace v jednotkách procent. Podmiňujícím krokem jsou úpravy kompresorů, měření a armatur k zabránění unikání. V nejbližších letech je předpoklad, že se bude v TS objevovat směs o 2% (obj.) koncentraci. V případě realizace lze považovat TS za další „zásobník“ směsi, i když o minimální koncentraci. V Evropské unii se již počítá s těmito koncentracemi v tranzitních systémech a je jen otázkou času, kdy se tyto koncentrace budou vyskytovat v TS v plném rozsahu, TRL je asi 8–9.

Podzemní zásobníky plynu se z hlediska jejich kapacity jeví jako nejvhodnější způsob skladování směsi zemního plynu s vodíkem. Jejich připravenost na ukládání směsi je ve stádiu analýz. Některé projekty mapují vhodná ložiska. Žádné pilotní vtlačení vodíku do plynových ložisek v ČR zatím neprobíhá. TRL je 6–7, skladování vodíku ve směsi je nyní předmětem diskusí a testování a do budoucna lze předpokládat, že se budou první pilotní projekty realizovat i v České republice.

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.2 Popis způsobu skladování

Směs zemního plynu s vodíkem je možno skladovat výhradně v plynném stavu v tlakových systémech. Jedná se buď přímo o plynárenskou potrubní infrastrukturu, nebo podzemní zásobníky. Teoretickou variantou jsou také vysokotlaké zásobníky. Ty se ovšem nejeví jako použitelné kvůli jejich nízkým kapacitám a vysokým cenám. Vychází se z již vyzkoušených možností skladování zemního plynu v podzemních strukturách, které je ovšem potřeba rozšířit o odpovídající úpravy technologií jako těsnění, detekce úniků či úpravy kompresorů. Provozní tlaky se pohybují kolem 60 bar v tranzitních potrubích a pro podzemní zásobníky se uvádí tlakové úrovně od 120 do 150 bar. Podstatnou součástí provozu zásobníku je měření koncentrace vodíku a sledování těsnosti systému. Zvýšená difuzivita vodíku vede k vyšší pravděpodobnosti úniků [4].

Z prostorového hlediska jsou nadzemní tlakové zásobníky relativně náročné, neboť nízká objemová hustota směsi vyžaduje velké skladovací objemy. To omezuje jejich využití především na menší kapacity nebo krátkodobé vyrovnávací zásoby. Naopak podzemní zásobníky umožňují uložit velké množství energie při minimálním povrchovém záboru a představují nejvíce realistické řešení skladování směsi zemního plynu a vodíku. Z důvodu nízké hustoty vodíku se se zvyšující koncentrací vodíku zvyšuje objem směsi, ve které je možno uložit 1 kg vodíku. Tabulka 7.3 ukazuje, jaký je potřeba objem pro směs obsahující 1 kg vodíku při tlakové úrovni 4 bar v distribuční soustavě (DS), 60 bar v tranzitní soustavě (TS) a 125 bar v podzemních zásobnících plynu [4, 5].

TABULKA 7.3: OBJEM SMĚSI OBSAHUJÍCÍ 1 KG VODÍKU PŘI RŮZNÝCH TLAKOVÝCH ÚROVNÍCH.

Koncentrace H ₂ ve směsi (obj.)	Objem při p _a [m ³]	Objem v DS [m ³]	Objem v TS [m ³]	Objem v PZP [m ³]
5 %	237,69	59,42	3,96	1,90
10 %	118,84	29,71	1,98	0,95
20 %	59,42	14,86	0,99	0,48
50 %	23,77	5,94	0,40	0,19
90 %	13,21	3,30	0,22	0,11

Pozn.: Tlak pro p_a = 1 bar, DS = 4 bar, TS = 60 bar, PZP = 125 bar a teplota = 15 °C

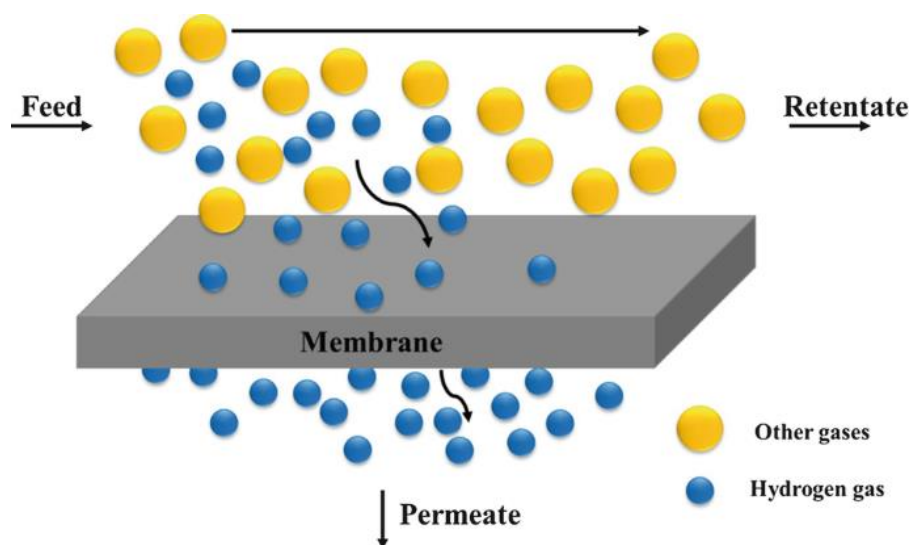
Zásadní rozšiřování skladovacích kapacit pro směs zemního plynu s vodíkem se nepředpokládá s ohledem na důraz na budování vodíkové infrastruktury. V našich domácích podmínkách se nepřipravují žádné projekty rozšiřování nebo otevírání nových podzemních zásobníků. V úvahu připadá jen využití stávajících podzemních zásobníků plynu [6].

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.3 Popis zpětného získání vodíku

Pro účely využití vodíku v mobilitě je potřeba jeho zpětné získání ze směsi se zemním plynem. Získávání vodíku ze směsi je nedílnou součástí celého řetězce a skládá se ze separace a dočištění na čistotu potřebnou pro mobilitu, což je 99,97 % (mol.). Nejčastěji používanými technologiemi pro separaci vodíku jsou membránové technologie a PSA (Pressure Swing Adsorption) [7, 8].

Membránové technologie fungují na principu difuze, viz Obrázek 7.1, kdy vodík díky malé velikosti prochází přes membránu rychleji než methan a další látky obsažené v zemním plynu. Nejčastěji jsou v praxi používány dvě skupiny membrán, polymerní a kovové. Polymerní membrány dokážou separovat vodík v jednom až dvou pracovních stupních na čistotu 95–98 %. Tato čistota není pro mobilitu dostatečná, takže je potřeba další dočištění. Pokud by byla snaha separace do vyšší čistoty jen v jednom stupni, projevem by byly vyšší ztráty vodíku (až 20 % [30]) v retentátu (proud, který neprošel membránou) a vyšší energetické nároky na kompresi. Každý další stupeň membránové separace znamená vyšší investiční i provozní náklady. Pro dočištění se může použít technologie PSA. Dalším typem jsou kovové paládiové membrány (Pd nebo Pd-Ag), ty propouští pouze atomární vodík o čistotě 99,99 %. Zde je hlavní problém vyšších investičních nákladů [29].



OBRÁZEK 7.1: PRINCIP MEMBRÁNOVÉ SEPARACE [28].

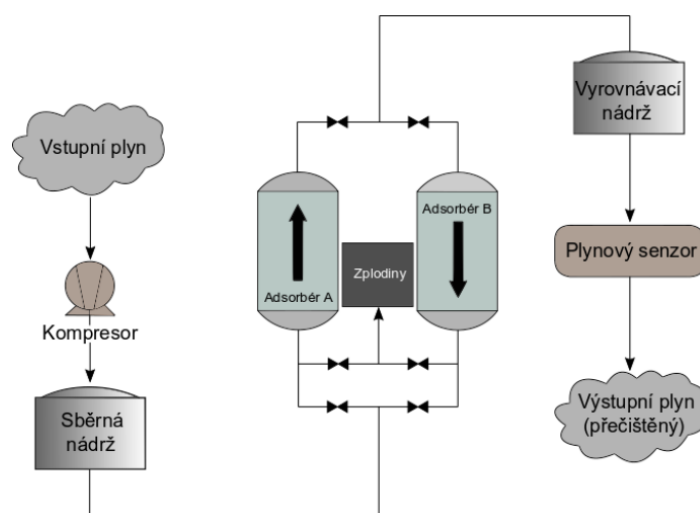
Základním principem technologie PSA je využívání tlakových změn pro adsorpci a následnou desorpci nečistot a ostatních plynů. Na základě rozdílných afinit složek k sorbentu dochází k jejich adsorpci na povrch. Vodík prochází a neabsorbuje se, čímž dochází k jeho separaci. Jedná se teoreticky o izotermický proces (provozní teplota je konstantní, pracuje při teplotách okolí 10–40 °C). Dochází ovšem k nepatrným změnám teploty v důsledku změn tlaků. Jako sorbenty se používají nejčastěji aktivní uhlí nebo zeolit. Volba sorbentu je závislá na látkách, které je záměr adsorbovat, na jeho adsorpční kapacitě, regenerovatelnosti nebo ceně. Aktivní uhlí je lepší pro adsorpci methanu, kyslíku nebo dusíku, zatímco zeolit je lepší například pro adsorpci vody. Zeolit se využívá při hlubším vysoušení při vyšších teplotách [29].

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

Celý proces separace lze rozdělit do čtyř kroků:

- 1) Adsorpce – za zvýšeného tlaku (cca 2,8 MPa) dochází k navazování adsorbovatelných složek na sorbent. Nejrychleji se vážou složky s největší molární hmotností.
- 2) Dosažení tlakové rovnováhy – ustanoví se tlaková rovnováha a dochází k postupnému nasycování sorbentu ostatními složkami. Sorbent poté již nemůže přijmout více složek a je nutná jeho regenerace.
- 3) Desorpce – dochází k regeneraci sorbentu. Provádí se snížení tlaku (na hodnotu cca 0,2 MPa), při kterém dochází k uvolnění zachycených složek ze sorbentu. Ty jsou poté vedeny na fléru nebo do odvodu. Při desorpci může docházet až k 20 % ztrátám vodíku.
- 4) Zvýšení tlaku na původní úroveň adsorpce pro zahájení nového cyklu [29].

S odpadními plyny a složkami zachycenými v sorbentu lze nakládat například tak, že by byly vypouštěny zpět do potrubí (pokud by vyšší koncentrace nečistot nevadily). Jednalo by se stále o směs s nižší koncentrací vodíku, která by v některých případech mohla mít malý vliv na složení směsi v potrubí. Aby adsorbér mohl pracovat kontinuálně, je potřeba, aby PSA jednotka měla více adsorbérů. Zjednodušeně je celý proces PSA znázorněn na Obrázek 7.2.



OBRÁZEK 7.2: SCHÉMA TECHNOLOGIE PSA [29].

Při separaci směsi o nízkých koncentracích vodíku do 20 % (obj.) je výhodnější používat membránové technologie za dodatečného dočišťování metodou PSA. Při nižších koncentracích je membránová technologie méně energeticky náročná oproti PSA, a tudíž jsou i náklady nižší. S rostoucími koncentracemi se vyplácí použít k separaci a zároveň i dočištění PSA, jelikož se zjednodušuje celý proces a není potřeba více technologií současně.

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.4 Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích

Využití směsi zemního plynu s vodíkem přímo v dopravních prostředcích je teoreticky možné v několika případech. Prvním a tím reálnějším je využití směsi ve vozidlech poháněných CNG. Tím druhým případem jsou vozidla s PEM palivovými články.

Vozidla poháněná CNG pracují na principu spalování zemního plynu v zážehovém motoru. Zemní plyn je ve vozidlu skladován stlačený na 200–250 bar. Při spalování vznikají asi o 20 % menší emise oxidu uhličitého než u konvenčních vozidel a také menší množství SO_x a NO_x . Aktuálně v úvahu připadají dvě varianty, jak využít vodík ve spojitosti s CNG vozidly: HCNG (Hydrogen–Compressed Natural Gas), tj. přimíchávání vodíku do zemního plynu, a onboard blending (míchání směsi přímo ve vozidle).

HCNG technologie je vlastně předmíchání vodíku se zemním plynem již v čerpací stanici. Pro potřeby směsi by mohla být stanice rovnou zásobována směsí o požadované koncentraci. Praxe i studie ukazují, že lze prakticky využívat směs o koncentraci 20–30 % (obj.) vodíku s ohledem na výkon vozidla a emise. Nevýhodou tohoto řešení je snížení dojezdu CNG vozidla, které má již tak nižší dojezd než běžné automobily na kapalná paliva [26].

Onboard blending je mnohem složitější řešení, které je méně realistické. Principem je, že vozidlo veze dvě separátní nádrže jak na zemní plyn, tak na vodík. Směšovač následně dynamicky dle zátěže vozidla mísí zemní plyn s vodíkem do směsi, která se poté spaluje. V laboratorních podmínkách je ověřena funkčnost pro koncentrace 15–30 % (obj.) H_2 . Výhodou je flexibilita směsi a nepotřeba investic do čerpací stanice. Nevýhodami jsou nejen zvýšené investice do druhého zásobníku a s tím spojené navýšení hmotnosti vozidla, ale také zvýšené požadavky na bezpečnost a nutnost návazných technologií jako směšovač [27].

Využití směsi zemního plynu s vodíkem přímo v dopravních prostředcích s PEM palivovými články není prakticky realizovatelné. Hlavním důvodem je potřeba další technologie pro separaci a čištění vodíku. Vodíkové dopravní prostředky vyžadují čistotu vodíku 99,97 % (mol.) pro palivové články a tyto technologie za běžných ekonomicky dostupných podmínek nejsou reálně umístitelné uvnitř osobního vozidla jak z důvodu prostorových, tak z důvodu napájení těchto technologií. Při použití paládiových membrán při separaci a čištění by se mohlo dosáhnout dostatečné čistoty v jednom kroku a získání prostoru pro umístění uvnitř osobního vozidla. Tato možnost je ovšem výrazně nákladnější, a tudíž není příliš uvažována. Problém s prostorem by nemusel být teoreticky u větších vozidel (dodávky, pick-upy, nákladní vozidla, autobusy...).

Kromě přídavných technologií nemá využití směsi přímo ve vodíkových vozidlech praktickou možnost aplikace z důvodu velkého objemu směsi, která by se mohla načerpat do nádrží. Tabulka 7.4 porovnává množství vodíku, které by se dalo do vozidla načerpat, a jaký by byl z tohoto množství vodíku reálný dojezd. Pro účely porovnání je zvolen automobil Toyota Mirai a autobus Škoda 36 BB H'City. Je zřejmé, že čerpání směsi o jakékoliv koncentraci oproti čerpání čistého vodíku výrazně snižuje dojezd vozidla. To je vzhledem k málo rozšířené vodíkové infrastruktuře v České republice další výrazná překážka [10, 11].

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 7.4: VLIV KONCENTRACE SMĚSI NA NAČERPATELNÉ MNOŽSTVÍ VODÍKU A DOJEZD DOPRAVNÍCH PROSTŘEDKŮ.

Koncentrace H ₂ (obj.)	H ₂ v nádrži AUTO [kg]	Dojezd AUTO [km]	H ₂ v nádrži BUS [kg]	Dojezd BUS [km]
5 %	0,278	31	1,91	18
10 %	0,556	62	3,82	36
20 %	1,11	125	7,64	72
50 %	2,78	312	19,1	180
90 %	5	562	34,89	329
100 %	5,56	625	38,21	360

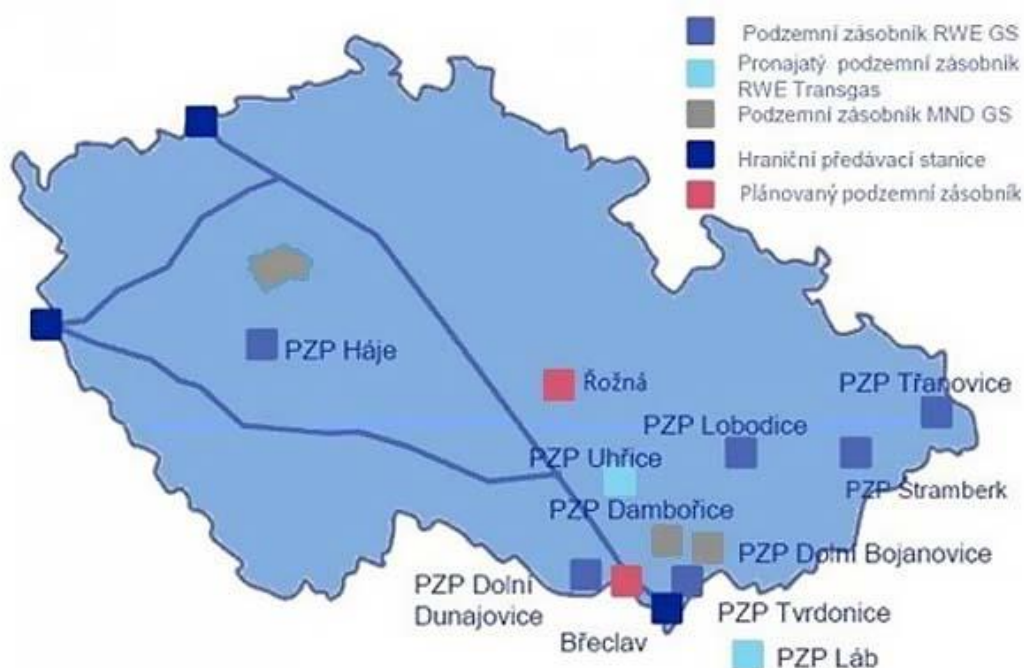
Pozn.: Teplota $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$. AUTO (spotřeba 0,89 kg H₂/100 km, 700 bar, nádrž 142 l). BUS (spotřeba 10,6 kg H₂/100 km, 350 bar, nádrž 1610 l). Ve výpočtech není počítáno se ztrátou vodíku při separaci.

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.5 Aplikace v podmínkách České republiky

V České republice je aktuálně rozsáhlá distribuční potrubní síť o délce zhruba 65 000 km a tranzitní síť o délce zhruba 4 000 km. Tyto potrubní soustavy dávají určitou využitelnou kapacitu pro akumulaci vodíku v zemním plynu. Již od roku 2026 by se mohl v potrubních systémech objevovat vodík do 2 % (obj.) [6] a již probíhají projekty testující až 20 % (obj.) koncentraci v distribuční soustavě. Nicméně je nepravděpodobné, že by se vodík mísil do zemního plynu ve vyšších koncentracích. Vyšší koncentrace vodíku jsou spojeny s výraznými úpravami do potrubní infrastruktury. U nízkých koncentrací se jako výhoda zdá okamžitá možnost vtláčet vodík do soustavy za relativně nízkých nákladů [13, 14].

Česká republika disponuje celkem 9 podzemními zásobníky plynu, převážná část leží na Moravě, viz Obrázek 7.3. Jejich přibližná kapacita je 4 miliardy m³. Zásobníky aktuálně nejsou připravené na vtláčení směsi, jelikož musí být nejdříve podrobeny průzkumům a analýzám, zda a jaké koncentrace směsi jsou schopné pojmout a zadržet ji, aniž by docházelo k výrazným únikům. Potřebné úpravy pro možné skladování směsi by znamenaly úpravy kompresorů a těsnění celého systému, ale také zdokonalení měření kvůli výskytu vodíku. Musely by být také vynaloženy prostředky na případné renovace použitých materiálů vzhledem k vlivu vodíku na současné materiály.



OBRÁZEK 7.3: LOKALITY PODZEMNÍCH ZÁSOBNÍKŮ PLYNU V ČR [12].

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.6 Účinnost skladování a zpětné konverze

Energetická bilance skladování směsi zemního plynu s vodíkem se skládá z komprese/vtláčení do potrubí nebo podzemních zásobníků, a následně také ze zpětné konverze.

Energie spotřebovaná pro vtláčení vodíku do potrubních systémů je nízká. Jelikož vodík bývá při výrobě elektrolýzou pod tlakem 30 bar, pro míšení do tranzitní soustavy na hodnotu 60 bar je potřeba přibližně 0,5 kWh/kg H₂. Energetická náročnost vtláčení směsi do podzemních zásobníků plynu se odvíjí od koncentrace vodíku ve směsi. V Tabulce 7.5 lze vidět, jaký vliv má koncentrace vodíku na spotřebu energie komprese směsi do PZP. Při nízkých koncentracích je nutno uskladnit s malým množstvím vodíku také velké množství zemního plynu. To má poté za následek velkou spotřebu energie potřebnou na vtláčení 1 kg vodíku ve směsi. Je proto poté potřeba spotřebovanou energii adekvátně rozdělovat mezi obě části směsi. Předpokladem je spotřeba 1,2 % energie z celkové energie obsažené v plynu, který se vtláčí do PZP (přibližně 125 bar) z úrovně 60 bar tak, jak uvádí jeden z provozovatelů zásobníků MND [9, 25].

TABULKA 7.5: VLIV KONCENTRACE SMĚSI NA SPOTŘEBU ENERGIE PRO VTLÁČENÍ DO PZP.

Koncentrace H ₂ ve směsi (obj.)	Energie směsi obsahující 1 kg H ₂ [kWh]	Energie potřebná pro vtláčení 1 kg H ₂ ve směsi [kWh/kg H ₂]
5 %	2 839	34,07
10 %	1 363	16,35
20 %	624	7,49
50 %	181	2,17
90 %	49,5	0,59

Je potřeba také počítat s energetickou spotřebou technologií pro zpětnou konverzi, tedy separaci vodíku ze směsi. U jednotlivých technologií se energetická spotřeba liší v závislosti na koncentraci vodíku ve směsi. Technologie PSA má při nižších koncentracích do 10 % (obj.) vysokou spotřebu kolem 20 kWh/kg vodíku, nicméně s rostoucí koncentrací se spotřeba výrazně zmenšuje, kdy při 50 % (obj.) koncentraci může být spotřeba jen kolem 2 kWh/kg. Membránová technologie se jeví energeticky méně náročná, při nízkých koncentracích vodíku se spotřeba pohybuje kolem 6 kWh/kg vodíku. S vyššími koncentracemi se ovšem její spotřeba nesnižuje tak výrazně jako u PSA. Při 50 % (obj.) vodíku se energetická spotřeba membrán uvádí přibližně 3–4 kWh/kg. Lze tedy říct, že technologie PSA je vhodnější pro směsi s vyššími koncentracemi než technologie membránová, a naopak pro nižší koncentrace je vhodnější membránová technologie [7, 8].

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.7 Ekonomické aspekty

Ekonomika skladování směsi zemního plynu s vodíkem se odvíjí od několika faktorů v celém řetězci skladování.

Pokud budeme uvažovat potrubní soustavy jako zásobník pro ukládání směsi, zde se náklady na modernizaci potrubí pohybují v rozmezí 20–30 % [15] nákladů na nové potrubí. Tyto úpravy vyřeší převážně problémy s unikáním vodíku netěsnostmi, ventily nebo na kompresorech. Jak bylo dříve řečeno, vodík je již při výrobě elektrolýzou pod tlakem 30 bar, tudíž se bude jeho tlak do distribuční soustavy jen redukovat. Pro míšení do tranzitní soustavy na hodnotu 60 bar je potřeba přibližně 0,5 kWh/kg H₂.

Náklady na skladování do podzemních zásobníků plynu se budou řídit jak tarify podle ceníků jednotlivých provozovatelů PZP, tak energií spotřebovanou na uskladnění. Kvůli nižší hustotě bude možné uložit menší množství energie v zásobnících, a proto se budou náklady zvyšovat vzhledem k fixním nákladům.

Pro využívání vodíku v mobilitě je potřeba počítat také s následnou separací vodíku ze směsi. Existuje několik způsobů, jak vodík ze směsi odseparovat. Nejčastější průmyslovou technologií je PSA (Pressure Swing Adsorption), ta je ovšem energeticky náročná a provozní náklady se pohybují kolem 7 €/kg vodíku při koncentraci kolem 10 % (obj.) [7]. PSA je vhodnější spíše při vyšších koncentracích a průtocích. Pro nižší průtoky a koncentrace je vhodnější membránová technologie, která má mnohem menší spotřebu energie, což vede k ceně separace při 10 % (obj.) koncentraci okolo 4 €/kg vodíku. Při vyšších koncentracích vodíku ve směsi se cena za separaci u obou technologií snižuje, což je patrné z konkrétních hodnot uvedených v Tabulka 7.6. U PSA se cena snižuje mnohem výrazněji, ovšem membránové technologie vychází cenově stále příznivěji [16–18].

TABULKA 7.6: VÝVOJ NÁKLADŮ NA SEPARACI VODÍKU PŘI RŮZNÉ KONCENTRACI SMĚSI [7–8, 16–18].

Podíl H ₂ ve směsi (obj.)	PSA [€/kg]	Membránová technologie [€/kg]
10 %	7	4
20 %	3	3,5
50 %	2	2
90 %	0,3	0,1

Dalším provozním faktorem ovlivňujícím cenu skladování bude následné dočištění vodíku pro jeho následné využití v mobilitě. Při separaci metodou PSA se při správném nastavení dokáže dosáhnout dostatečné čistoty pro mobilitu, která je min. 99,97 % (mol.). Membránové technologie dokážou vyseparovat vodík na čistotu 95–98 %, takže je obvykle nutné následné dočištění například metodou PSA. To představuje náklad přibližně 0,3 €/kg vodíku. Alternativně lze používat palladiové membrány, ty jsou schopné dosáhnout dostatečné čistoty, ovšem za vyšší náklady [8].

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.8 Ekologické aspekty

Ekologičnost skladování je spojena s kompresí a zpětnou konverzí směsi. V první řadě posuzujeme ekologickou náročnost kompresorů. Zde záleží, čím jsou kompresory poháněny. Kompresory poháněné zemním plynem vykazují emisní náročnost odpovídající právě spalování zemního plynu. V případě, že budou kompresory poháněné zemním plynem schopné využívat na svůj provoz skladovanou směs, budou schopny s rostoucí koncentrací vodíku snižovat svoji emisní stopu.

Další možností mohou být kompresory poháněné elektřinou z energetického mixu ČR, jehož emisní stopu Ministerstvo průmyslu a obchodu vykazuje jako 0,34 kg CO₂/kWh [20]. Emise elektrické energie dodávané ze sítě lze snížit dodávkou elektřiny z obnovitelných zdrojů energie buďto vlastním zdrojem OZE, zasmluvněnou dodávkou, například pomocí PPA kontraktu, či nákupem zelených certifikátů. Stejnou logikou lze přiblížit i ekologickou náročnost separace a dočištění. U těchto technologií emisní stopa bude odpovídat spotřebě elektřiny, jak je uvedeno v kapitole 7.6, kterou budou zařízení napájená, obdobně jako u kompresorů.

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.9 Strategická a bezpečnostní opatření

Směs zemního plynu s vodíkem je podle nařízení (ES) č. 1272/2008 klasifikována jako nebezpečná a jedná se o extrémně hořlavý plyn. Ve všech místech manipulace se směsí, konkrétně v ATEX zónách 0/1/2 a jejich bezprostředním okolí, je nutná ochrana před teplem, horkými povrchy, jiskrami, otevřeným ohněm a jinými zdroji zapálení. To platí během provozu, odstávek i údržby [21].

V případě úniku je nutné nejprve bezpečně uvolnit a zabezpečit oblast proti vstupu nepovolaných osob, informovat hasičský záchranný sbor a poté zastavit přívod směsi k místu úniku v nejbližším bezpečném místě. V případě nemožnosti zastavit přívod dochází k aktivaci havarijního plánu. Následně je také nutné informovat provozovatele zásobníku plynu a při rozsáhlých únicích i orgány ochrany životního prostředí (Česká inspekce životního prostředí).

Rychlá expanze plynu může vytvářet mlhu (silně podchlazený plyn) držící se při zemi, při šíření do okolí hrozí vznik výbušné směsi. V případě požáru směsi se plamen nehasí přímo, ale je nutné ochlazovat okolí a vodní mlhou omezovat šíření požáru. Při spalování vzniká oxid uhličitý a v menším množství toxické plyny, zejména oxidy dusíku a z důvodu přítomnosti odorantů i oxidy síry [21].

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.10 Legislativní omezení

Skladování směsí zemního plynu s vodíkem v Evropské unii podléhá pravidlům pro nebezpečné chemické látky, tlaková zařízení, výbušná prostředí, požární bezpečnost a plynárenskou kvalitu. Vodík je klasifikován jako extrémně hořlavý plyn a plyn pod tlakem, což se u směsí promítá do posuzování a ovlivňuje návrh technologií, provoz i dokumentaci [22].

Z hlediska prevence závažných havárií platí přímo použitelný rámec Seveso III: směs zemního plynu s vodíkem spadá do kategorie P2 – hořlavé plyny, a aktivuje povinnosti při dosažení 5 t (podlimitní množství) a 50 t (nadlimitní množství) nebezpečných látek v závodu. Pro směsi se uplatní sčítací pravidlo, takže rozhoduje součet všech hořlavých plynů v závodu. V českém právu je Seveso transponováno zákonem č. 224/2015 Sb., který přebírá evropské limity a stanoví oznamovací povinnost, MAPP/SMS a – u nadlimitního množství – bezpečnostní zprávu a navazující vnitřní/vnější havarijní plán [23, 24].

Podzemní zásobníky plynu spadají svým provozem pod směrnice (EU) 2024/1788 nebo (EU) 2022/. Český provoz tlakových zařízení následně upravuje nařízení vlády 192/2022 Sb. (VTZ), které pokrývá montáž, uvádění do provozu, revize, zkoušky i kvalifikaci obsluhy. Stavební a požárně-bezpečnostní požadavky upravuje vyhláška č. 23/2008 Sb., která pro stavby výroby a skladování definuje mimo jiné odstupové vzdálenosti, požárně nebezpečné prostory, požárně bezpečnostní zařízení (detekce, stabilní hasicí zařízení, odvětrání) a zásahové plochy.

V českém sektorovém rámci je potřeba klást důraz na Technická pravidla plynárenství: TPG 905 01 (bezpečnost plynárenských zařízení včetně podzemních zásobníků a odorizace), TPG 205 01 (zařízení pro skladování plynů v plynné fázi – plynojemy) a TPG 918 01 (odorizace zemního plynu, biometanu, vodíku a jejich směsí).

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.11 Technická a technologická omezení

Technická omezení začínají nízkou objemovou energetickou hustotou. Rostoucí podíl vodíku znamená, že pro uložení stejného množství energie je potřeba výrazně větší objem. Nadzemní vysokotlaké zásobníky proto nedávají smysl. Relevantní kapacity poskytují potrubní soustavy (jen jako krátkodobý „buffer“) a zejména podzemní zásobníky (PZP). Ty vyžadují tlaky cca 120–150 bar a ověření těsnosti a geologické vhodnosti pro směs, protože vodík díky malé molekule zvyšuje riziko úniků. Z toho plynou technologické nároky jako úpravy kompresorů, armatur a těsnění, zlepšené měření, případné výměny materiálů kvůli vlivu vodíku na stávající instalace.

Další limit je přípustná koncentrace vodíku v infrastruktuře. V distribuční soustavě se testují směsi do 20 % (obj.), jelikož nad tuto hranici nebude možné provozovat stávající zařízení, a tudíž nelze vyšší koncentrace předpokládat. Vyšší podíly by vyžadovaly rozsáhlé úpravy (kompresorové stanice, měření, armatury). Pokud se má vodík po uložení ve směsi vracet pro mobilitu nebo jiné aplikace s požadavkem na čistotu 99,97 % (mol.), je nezbytná separace a dočištění (membrány, PSA), které při nízkých koncentracích zvyšují energetické i provozní náklady.

7.11.1 Normy a technická doporučení

- **ČSN EN 1918 (38 6490)** – Systémy zásobování plynem – Podzemní zásobníky plynu.
- **ČSN EN 1594 (38 6410)** – Zásobování plynem – Plynovody s nejvyšším provozním tlakem nad 16 barů – Funkční požadavky.
- **ČSN EN 12007 (38 6413)** – Zařízení pro zásobování plynem – Plynovody s nejvyšším provozním tlakem do 16 bar včetně.
- **ČSN EN 12732 (38 6412)** – Zásobování plynem – Svařované ocelové potrubí – Funkční požadavky.
- **ČSN EN 12327 (38 6414)** – Zařízení pro zásobování plynem – Tlakové zkoušky, postupy při uvádění do provozu a odstavování z provozu – Funkční požadavky.
- **ČSN EN 12583 (38 6481)** – Zásobování plynem – Kompresní stanice – Funkční požadavky.
- **ČSN EN 12186 (38 6417)** – Zásobování plynem – Regulační stanice pro přepravu a rozvod plynu – Funkční požadavky.
- **ČSN EN 1776 (38 6435)** – Zařízení pro zásobování plynem – Systémy měření plynu – Funkční požadavky.
- **ČSN EN 16726 (38 6120)** – Zařízení pro zásobování plynem – Kvalita plynu – Skupina H.

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

- **ČSN EN 16723 (38 5585)** – Zemní plyn a biometan pro využití v dopravě a biometan pro vtláčení do plynovodů na zemní plyn.
- **ČSN EN ISO/IEC 80079-34 (38 9621)** – Výbušné atmosféry – Část 34: Aplikace systémů kvality pro výrobu zařízení.
- **ČSN ISO 14687 (65 6520)** – Kvalita vodíkového paliva – Specifikace produktu.
- **ČSN EN 17124 (69 7281)** – Vodíkové palivo – Specifikace produktu a zabezpečení kvality – Aplikace palivových článků s protonvýměnnou membránou (PEM) pro silniční vozidla.
- **ČSN ISO 19880 (65 6525)** – Plynný vodík – Čerpací stanice.
- **ČSN EN 1775 (38 6441)** – Zásobování plynem – Plynovody v budovách – Nejvyšší provozní tlak ≤ 5 bar – Provozní požadavky.

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

7.12 Shrnutí

Skladování směsi zemního plynu s vodíkem díky relativně snadné integraci do stávajících sítí nabízí rychlou, i když omezenou cestu k akumulaci vodíku. Výhodou je okamžitá použitelnost v nízkých koncentracích, nevýhodou je nižší energetická hustota, nutnost následné separace a dočištění a vyšší riziko úniků dané difuzivitou vodíku.

Ke krátkodobému skladování dává smysl využívat potrubní soustavy jako vyrovnávací zásobník, zatímco krátkodobé ukládání do podzemních zásobníků zemního plynu (PZP) je nevhodné kvůli potřebě komprese na cca 120–150 bar; pro sezónní a dlouhodobé ukládání je naopak nejperspektivnější využití stávajících PZP při důsledném monitoringu těsnosti. Teoreticky lze použít i vysokotlaké povrchové zásobníky, ale jejich výrazné rozšiřování se nepředpokládá, kvůli nízké objemové hustotě směsi nedávají ekonomicky smysl. Právě nízká hustota, v závislosti na koncentraci, znamená, že pro uložení 1 kg vodíku je nutný značný objem směsi, i když rostoucí tlak v DS/TS/PZP objem snižuje. Z prostorových a kapacitních důvodů jsou proto pro větší zásoby realistické především PZP.

Pro mobilitu je nezbytné zpětné získání vodíku a jeho dočištění. Využívání směsi přímo v dopravních prostředcích je sice realizovatelné, nicméně relativně problematické. Využití směsi lze aplikovat v CNG vozidlech, která jsou experimentálně ozkoušena pro 15–30 % (obj.) koncentrace. Vozidla s PEM palivovými články nejsou kvůli technickým limitacím s využitím směsi příliš relevantní. Chybí prostorově i energeticky realizovatelné onboard separace a objemový efekt by dramaticky snížil dojezd proti čerpání čistého vodíku.

Celkově tedy krátkodobě dává smysl využívat distribuční síť a tranzitní síť díky její kapacitě jako vyrovnávací zásobník na rozdílné vtlačení a odběr při nízkých koncentracích vodíku a je realistická práce se stávající infrastrukturou. Pro sezónní akumulaci lze pro směs zvažovat PZP, ale až po prokázání těsnosti a po zajištění efektivní separace na výstupu. Hlavními limitujícími faktory zůstávají energetická spotřeba a ekonomické náklady separace.

Popsaný přístup ukládání vodíku ve směsi se zemním plynem ukazuje, že se jedná spíše o přechodové řešení umožňující využití existující infrastruktury než o plnohodnotnou dlouhodobou strategii akumulace vodíku. Jeho přínos spočívá především v rychlé implementaci a flexibilitě provozu, zatímco technická omezení spojená s koncentrací vodíku, separací a ztrátami při manipulaci významně ovlivňují jeho efektivitu. Pro lepší uchopení těchto souvislostí a jejich vzájemného vztahu je vhodné doplnit předchozí analýzu o strukturované shrnutí klíčových faktorů. Následující SWOT analýza (Obrázek 7.4) proto přehledně zachycuje hlavní výhody a omezení tohoto přístupu a zároveň poukazuje na širší souvislosti jeho možného uplatnění v rámci energetického systému.

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Kompatibilita s existující infrastrukturou: lze využít stávající plynovody, zásobníky a cisterny bez zásadních úprav pro nízké koncentrace vodíku. Chemická stabilita: vodík a metan jsou za běžných podmínek stabilní. Možnost dlouhodobého skladování: vhodný pro sezónní akumulaci energie.	Bezpečnostní rizika: hořlavý plyn, výbušné směsi se vzduchem, nutnost bezpečnostních opatření. Ztráty při uskladnění: netěsnosti podzemních zásobníků. Nelze využít přímo ve vodíkové mobilitě: nutnost separace. Technologická připravenost: TRL 4–5.
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Dekarbonizace průmyslu a energetiky: pokud splní všechny podmínky EU pro RFNBO. Rozvoj P2G technologií: využití přebytků OZE do plynárenské soustavy. Možnost využití v plynárenské soustavě: do 20 obj. % lze přidávat vodík bez významných úprav plynárenské soustavy.	Konkurence jiných nosičů vodíku: amoniak, kapalný vodík, LOHC... Metanové úniky: vysoký GWP (28x CO₂), riziko negativního dopadu na klima. Nízká využitelnost pro vodíkovou mobilitu: směs nelze přímo využít.

OBRÁZEK 7.4: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ VODÍKU VE SMĚSI ZEMNÍHO PLYNU S VODÍKEM.

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

Použité zkratky

Zkratka	Název
CNG	Stlačený zemní plyn (Compressed Natural Gas)
ČR	Česká republika
ČSN	Česká technická norma
DS	Distribuční soustava
HCNG	Stlačený zemní plyn s přísmí vodíku (Hydrogen-Enriched Compressed Natural Gas)
MAPP	Politika prevence závažných havárií (Major Accident Prevention Policy)
MND	Moravské naftové doly
OZE	Obnovitelné zdroje energie
PPA	Smlouva o dlouhodobé dodávce elektřiny (Power Purchase Agreement)
PSA	Tlaková cyklická adsorpce (Pressure Swing Adsorption)
PZP	Podzemní zásobník plynu
SMS	Systém řízení bezpečnosti (Safety Management System)
TPG	Technická pravidla plynárenství
TRL	Úroveň technologické připravenosti (Technology Readiness Level)
TS	Tranzitní soustava
VTZ	Vyhrazená technická zařízení

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] FUTURE FUELS CRC. Transport and Storage Options for Future Fuels: Hydrogen transport with linepack and underground storage. [online]. Melbourne: Future Fuels CRC, 2023, 50 s. Dostupné z: https://www.futurefuelscrc.com/wp-content/uploads/FFCRC-RP1.1-02B-RES-transport-options-Linepack-and-UHS_open-access.pdf [cit. 2026-01-10].
- [2] U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. The Basics of Underground Natural Gas Storage. [online]. 2015. Dostupné z: <https://www.eia.gov/naturalgas/storage/basics/> [cit. 2026-01-06].
- [3] GAS INFRASTRUCTURE EUROPE. GIE Position on Blending Hydrogen into Existing Gas Infrastructure. [online]. [s. l.]: [s. n.], [s. a.], 14 s. Dostupné z: https://www.gie.eu/wp-content/uploads/filr/5592/GIE_Position_Paper_on_Hydrogen_Blending.pdf [cit. 2026-01-12].
- [4] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Hydrogen Blending into Natural Gas Pipeline Infrastructure: Review of the State of Technology. [online]. Denver: NREL, 2022, 70 s. Dostupné z: <https://docs.nrel.gov/docs/fy23osti/81704.pdf> [cit. 2025-12-19].
- [5] MDPI. Critical Geochemical and Microbial Reactions in Underground Hydrogen Storage: Quantifying Hydrogen Loss and Evaluating CO₂ as Cushion Gas. [online]. 2025. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2673-4141/6/1/4> [cit. 2026-01-18].
- [6] NET4GAS, s.r.o. Desetiletý plán rozvoje přepravní soustavy 2025–2034. 2024.
- [7] Techno-economic evaluation on a hybrid technology for low hydrogen concentration separation and purification from natural gas grid. [online]. Eindhoven, 2021, 20 s. Dostupné z: https://pure.tue.nl/ws/files/174777614/1_s2.0_S036031992031733X_main.pdf [cit. 2026-01-08].
- [8] LOW CARBON RESOURCES INITIATIVE. Hydrogen Separation Technologies: Purification of Hydrogen Stored in a Depleted Natural Gas Field. [online]. California: Low Carbon Resources Initiative, 2024, 5 s. Dostupné z: <https://www.epri.com/research/products/000000003002030648> [cit. 2025-12-18].
- [9] MND ENERGY STORAGE a.s. Ceník služeb MND Energy Storage a.s. [online]. Hodonín: MND, 2024, 1 s. Dostupné z: <https://www.mnd-energystorage.cz/uploads/sluzby/mnd-es-cenik-od-01112024.pdf> [cit. 2026-01-12].
- [10] TOYOTA. Katalog Toyota Mirai. [online]. Praha: Toyota, 2023, 23 s. Dostupné z: <https://pdf.sites.toyota.cz/mirai-katalog.pdf> [cit. 2026-01-11].
- [11] ELEKTRICKÉVOZY.cz. V Praze začíná jezdit první vodíkový autobus. Ale nechtejte vědět, za jakou cenu. [online]. 2023. Dostupné z: <https://elektrickevozy.cz/clanky/v-praze-zacina-jezdit-prvni-vodikovy-autobus-ale-nechtejte-vedet-za-jakou-cenu> [cit. 2026-01-21].

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [12] PETROLmedia. Plynáři jsou na případnou krizi na Ukrajině připraveni. [online]. 2014. Dostupné z: <https://www.petrol.cz/aktuality/plynari-jsou-na-pripadnou-krizi-na-ukrajine-pripraveni-3825> [cit. 2026-01-15].
- [13] NET4GAS. Přepavní soustava. [online]. 2025. Dostupné z: <https://www.net4gas.cz/cz/prepravni-soustava/> [cit. 2025-12-10].
- [14] GASNET. Poznejte GasNet. [online]. 2025. Dostupné z: <https://gasnet.jobs.cz/o-gasnetu> [cit. 2026-01-12].
- [15] HYDROGEN INSIGHT. Europe's 'hydrogen backbone' of cross-border pipelines will cost billions more euros than initial estimates. [online]. 2023. Dostupné z: <https://www.hydrogeninsight.com/production/europes-hydrogen-backbone-of-cross-border-pipelines-will-cost-billions-more-euros-than-initial-estimates/2-1-1560429> [cit. 2025-12-15].
- [16] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs. [online]. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record, 2009, č. 9013, 6 s. Dostupné také z: https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/9013_energy_requirements_for_hydrogen_gas_compression.pdf?Status=Master.
- [17] Techno-economic evaluation on a hybrid technology for low hydrogen concentration separation and purification from natural gas grid. [online]. 2020. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/342699446_Techno-economic_evaluation_on_a_hybrid_technology_for_low_hydrogen_concentration_separation_and_purification_from_natural_gas_grid/fulltext/5f01c3e245851550508d910c/Techno-economic-evaluation-on-a-hybrid-technology-for-low-hydrogen-concentration-separation-and-purification-from-natural-gas-grid.pdf [cit. 2025-12-20].
- [18] Energy consumption of the hydrogen separation process from a mixture with natural gas. [online]. Gliwice, 2021, 8 s. Dostupné z: https://www.deswater.com/DWT_articles/vol_247_papers/247_2022_64.pdf [cit. 2026-01-10].
- [19] ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚŘAD. Národní hodnoty EF, výhřevností a oxidačních faktorů. [online]. In: Česká národní inventarizační zpráva. Praha: ČHMÚ, 2025, s. 560. Dostupné z: https://mzp.gov.cz/system/files/2025-07/opok-NIR_vypocetni_faktory-20250101_0.pdf [cit. 2026-01-06].
- [20] MINISTERSTVO PRŮMYSLU A OBCHODU. Hodnota emisního faktoru CO₂ z výroby a spotřeby elektřiny. [online]. Praha: Oddělení analýz a datové podpory koncepcí MPO, 2025, s. 3. Dostupné z: https://mpo.gov.cz/assets/cz/energetika/statistika/elektrina-a-teplo/2025/6/Metodika-CO2_2_2024.pdf [cit. 2026-01-11].

Směs zemního plynu s vodíkem jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [21] GASNET, s.r.o. Bezpečnostní list – zemní plyn + vodík 20 %. [online]. 2024, 7 s. Dostupné také z: <https://www.gasnet.cz/-/media/GasNet/Files/Gasnet/distribucni-soustava/BL-Zemn-plyn--vodka-20.pdf>.
- [22] SIAD. Bezpečnostní list – vodík. [online]. Praha: SIAD, 2015, s. 4. Dostupné z: <https://siad.cz/documents/261220/0/vodik.pdf/69138023-a406-a96e-5bdd-e16d698e16f4> [cit. 2026-01-13].
- [23] UNITED KINGDOM. The Control of Major Accident Hazards Regulations 2015. [online]. Legislation.gov.uk, 2015. Dostupné z: <https://www.legislation.gov.uk/uksi/2015/483/contents> [cit. 2026-01-16].
- [24] ČESKÁ REPUBLIKA. Zákon č. 224/2015 Sb., o prevenci závažných havárií způsobených vybranými nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými směsmi a o změně zákona č. 634/2004 Sb., o správních poplatcích, ve znění pozdějších předpisů (zákon o prevenci závažných havárií). 2015.
- [25] MND. Řád provozovatele zásobníku plynu. [online]. Hodonín: MND, 2025, 32 s. Dostupné z: <https://www.mndgs.cz/uploads/dokumenty/rad-provozovatele/mnd-gs-rad-provozovatele-od-05092025.pdf> [cit. 2026-01-09].
- [26] THE NATIONAL PETROLEUM COUNCIL. Hydrogen-Compressed Natural Gas (HCNG) Transport Fuel: Topic Paper #25. [online]. 2012, 7 s. Dostupné z: <https://www.energy.gov/sites/default/files/2022-10/25-HCNG.pdf> [cit. 2026-01-12].
- [27] JENMAR CONCEPTS. Hydrogen Blending With Transportation Fuel. [online]. Canada: Jenmar Concepts, 2024-03, 53 s. Dostupné z: <https://www.csagroup.org/wp-content/uploads/CSA-Group-Research-Hydrogen-Blending-With-Transportation-Fuel.pdf> [cit. 2026-01-15].
- [28] Hydrogen Separation Membranes of Polymeric Materials. [online]. In: Springer Nature Link, 2017. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-53514-1_3 [cit. 2026-01-13].
- [29] Plazmové zplyňování a separace vodíku ze syntézního plynu. [online]. In: Energie z biomasy XIX. Lednice: VŠB, 2021, s. 26. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2021/13.pdf> [cit. 2026-02-18].
- [30] MEMBRANE TECHNOLOGY AND RESEARCH, INC. Hydrogen Recovery & Refinery Separation Technology. [online]. Dostupné z: <https://www.mtrinc.com/refinery-and-syngas/hydrogen-purification-in-refineries/> [cit. 2026-01-19].

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8 Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

Beyza Uçar, Adam Giurg

ORLEN Unipetrol RPA s.r.o., Záluží 1, 436 70 Litvínov

8.1 Obecné informace

8.1.1 Úvod do problematiky

Amoniak (NH_3) je sloučenina složená z jednoho atomu dusíku a tří atomů vodíku. Amoniak je považován za vysoce účinný nosič vodíku díky vysokému hmotnostnímu obsahu vodíku, který je 17,6 hm.% [1]. Za standardních podmínek je to bezbarvý plyn a má výrazně vyšší hustotu ve srovnání s plynným vodíkem za okolních podmínek. Amoniak lze skladovat v kapalném stavu za mírného tlaku nebo při nižších teplotách, což z něj činí praktický nosič vodíku a přináší výhody oproti stlačenému vodíku [2]. Jeho bod varu je $-33,34\text{ }^{\circ}\text{C}$, což umožňuje skladování za relativně mírných podmínek [3].

Amoniak lze zkapalnit za použití typicky mírného tlaku (7 až 18 bar při okolní teplotě [4, 5]) nebo chlazením pod $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ při atmosférickém tlaku [6], což snižuje nároky na infrastrukturu ve srovnání se stlačeným vodíkem, jak je patrné z Tabulka 8.1. Kromě toho lze amoniak rozložit za účelem uvolnění vodíku pomocí katalytických procesů, což umožňuje dodávky vodíku s účinností rozkladu až 79 % [7].

TABULKA 8.1: CHARAKTERISTIKY STLAČENÉHO VODÍKU, KAPALNÉHO VODÍKU A KAPALNÉHO AMONIAKU [2].

Vlastnosti	Jednotka	Stlačený vodík	Kapalný vodík	Kapalný amoniak
Způsob skladování	-	Komprese	Zkapalnění	Zkapalnění
Teplota	$^{\circ}\text{C}$	25	-252,9	25
Skladovací tlak	MPa	20	0,1	0,99
Hustota	kg/m^3	14,48	70,8	600
Meze výbušnosti ve vzduchu	obj. %	4–75	4–75	15–28
Výhřevnost (hmotnostní)	MJ/kg	120	120	18,6
Výhřevnost (objemová)	MJ/L	1,7	8,49	12,7
Hmotnostní obsah vodíku	hm.%	100	100	17,8
Objemový obsah vodíku	$\text{kg H}_2 / \text{m}^3$	14,48	70,8	106,8
Uvolňování vodíku	-	Uvolnění tlaku	Odpařování	Katalytický rozklad $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$
Energie pro extrakci vodíku	$\text{kJ} / \text{mol H}_2$	-	0,907	30,6

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

Dodavatelský řetězec vodíku na bázi amoniaku je však složitější kvůli nutnosti katalytického rozkladu k opětovnému získání vodíku, což zvyšuje složitost systému a náklady. Amoniak je také toxický a korozivní, takže vyžaduje opatrné zacházení a specializované materiály odolné vůči jeho účinkům. Rizika úniku a environmentální rizika je třeba důsledně řídit. Navzdory těmto výzvám z něj činí výhody skladování amoniaku slibnou možnost jako nosiče vodíku. Tabulka 8.2 ilustruje srovnání hustoty amoniaku za různých podmínek a zdůrazňuje jeho výhody skladování ve srovnání s plynným vodíkem.

TABULKA 8.2: HUSTOTY AMONIAKU A VODÍKU PŘI TEPLOTĚ 15 °C A PŘI RŮZNÝCH TLACÍCH [8, 9].

Tlak (bar)	Hustota NH ₃ (kg/m ³)	Hustota H ₂ (kg/m ³)
1	0,719	0,084
5	3,79	0,420
8	617,66	0,670
11	617,69	0,919
20	618,45	1,663

8.1.2 Vhodnost pro časový horizont skladování

Amoniak představuje díky vysokému obsahu vodíku a chemické stabilitě životaschopnou alternativu pro dlouhodobé skladování vodíku. Amoniak lze skladovat v kapalném stavu za mírného tlaku a okolní teploty, což umožňuje kompaktní a efektivní skladování po delší dobu bez významných ztrát v důsledku odpařování nebo rozkladu [10]. Průměrná rychlost odpařování kapalného amoniaku je 0,017 % pro skladování, až 0,022 % pro nakládku, 0,017 % pro přepravu a 0,006 % pro vypouštění, což je v porovnání s odpařováním kapalného vodíku (0,320 %; 0,860 %; 0,326 % a 0,860 %) méně [11]. Rychlost odpařování kapalného amoniaku je malá a je způsobena přenosem tepla stěnou nádrže a v dobře izolovaných nádržích ji lze ještě snížit [12]. Díky tomu je amoniak obzvláště vhodný pro sezónní, nebo dokonce víceleté skladování vodíku.

Velká molekulová velikost amoniaku navíc snižuje problémy s úniky, čímž zvyšuje integritu a bezpečnost skladovacích systémů. Skladovací nádrže však musí být navrženy tak, aby zvládly potenciální změny tlaku způsobené kolísáním teploty, což je faktor, který lze efektivně řešit správným inženýrstvím.

Z ekonomického hlediska umožňuje vyšší objemová hustota amoniaku ve srovnání se stlačeným vodíkem skladovat více vodíku na jednotku objemu, což se promítá do nižších nákladů na kilogram skladovaného vodíku. Díky tomu je amoniak ekonomicky atraktivní možností pro dlouhodobé skladování vodíku. Naopak díky složitosti řetězce a nezbytnému rozkladu amoniaku na vodík je krátkodobé skladování nevhodné.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.1.3 Vhodnost úrovně řešení

Amoniak představuje velmi slibnou alternativu pro skladování vodíku díky své vysoké hustotě vodíku, zavedené infrastruktuře a relativně snadnému zkapalňování za mírných tlakových a teplotních podmínek. Je obzvláště vhodný pro různé stupně použití, od ostrovních systémů až po regionální a potenciálně celostátní skladování, s různými výhodami a omezeními na každé úrovni.

Na ostrovní úrovni nenabízí skladování amoniaku ve srovnání s plynným vodíkem velké výhody. Jeho kapalná forma sice umožňuje kompaktní, bezpečné a energeticky husté skladování, ale nutnost investičních a provozních nákladů na rozklad amoniaku a dočištění vodíku přináší více negativ.

Na regionální úrovni je skladování amoniaku více efektivní. Je výhodné skladovat amoniak v kapalně fázi díky jeho vyšší energetické hustotě, která umožňuje skladování větších objemů ve srovnání s vodíkem, bez nutnosti extrémních tlaků nebo kryogenních teplot. Velkoobjemová skladovací zařízení amoniaku lze vybudovat s relativně vyspělou technologií, včetně velkých nadzemních nebo podzemních nádrží s širokým rozsahem kapacity až do 50 000 t NH₃ [12]. Na této úrovni jsou již výhody skladování významnější než nevýhody spojené s rozkladem amoniaku.

Podle zprávy společnosti Fertilizers Europe je v Evropě v provozu více než 50 chlazených zásobníků amoniaku. Tyto zásobníky splňují přísné inspekční a bezpečnostní normy, včetně sekundární ochrany pro manipulaci s rozlitym obsahem a ochrany proti korozi při nízkých teplotách [10]. Jako přístup k budoucnosti zeleného vodíku vyvíjí společnost VTTI řešení, které by mělo být v provozu začátkem roku 2030 a které by mělo zajistit skladovací kapacitu až 610 kt amoniaku ve svém terminálu v Rotterdamu a Antverpách. Kromě toho by mělo být na místě instalováno průmyslové zařízení na rozklad amoniaku, které bude přeměňovat amoniak na vodík. Toto zařízení může zajistit spolehlivé dodávky vodíku pro Evropu a odemknout potenciál pro velkovýrobu a skladování amoniaku [13].

Amoniak představuje všestrannou a škálovatelnou formu skladování vodíku, která má zvláštní výhody na regionální a mezinárodní úrovni díky rostoucímu potenciálu energetických strategií zaměřených na udržitelné využívání vodíku.

8.1.4 Úroveň technologické připravenosti

Úroveň technologické připravenosti (TRL) skladování amoniaku jako alternativního nosiče vodíku je výrazně pokročilá. U amoniaku jako komoditního produktu je ekonomická výkonnost jeho skladování v kapalném stavu dobře známá, stejně jako předpisy pro provoz [2].

Komerční zásobníky amoniaku, tlakové i chlazené, se široce vyrábějí s úrovní TRL 8–9. Patří sem velkoobjemové zásobníky kapalného amoniaku určené pro skladování při okolním nebo zvýšeném tlaku a vybavené standardizovanými bezpečnostními prvky. Vysoká úroveň TRL odráží vyspělé materiály, konstrukční standardy, bezpečnostní protokoly a rozsáhlé provozní zkušenosti. Tyto zásobníky se používají jak v České republice, tak i v zahraničí.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

Technologie rozkladu (krakování) amoniaku pro uvolňování vodíku sice postupuje, ale dosud nedosáhla plné komerční zralosti ve velkém měřítku. Probíhá několik pilotních a demonstračních projektů zaměřených na optimalizaci katalyzátorů, zlepšení energetické účinnosti a posílení systémové integrace. Technologie na rozklad amoniaku má TRL 5–7 v závislosti na konkrétní aplikaci a návrhu systému, ale v dohledné budoucnosti se počítá s významným zvýšením TRL díky nárůstu reálných aplikací technologie.

Stručně řečeno, technologie skladování a přepravy amoniaku vykazují velmi vysokou úroveň TRL. Technologie pro regeneraci vodíku z amoniaku však stále směřují k vyšším TRL a zůstávají klíčové pro plné nasazení amoniaku jako média pro skladování vodíku v rámci vodíkové mobility.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.2 Popis způsobu skladování

Amoniak ukládá vodík v chemicky vázané formě, což nabízí zásadně odlišný přístup ve srovnání se skladováním plynného vodíku. Místo komprese za vysokých tlaků je vodík uložen v molekulách amoniaku (NH_3), což umožňuje skladování v kapalně formě za mírných podmínek tlaku a teploty [4, 6].

Amoniak se zkupalňuje při teplotě okolo -33 °C za tlaku blízkého atmosférickému nebo při okolní teplotě za tlaku obvykle 7 až 18 bar, což jeho skladování činí technicky a ekonomicky proveditelnějším [4-6]. Kapalný amoniak má vyšší objemovou hustotu energie ve srovnání s kapalným vodíkem a stlačeným vodíkem. Plynný amoniak má nižší hustotu ($0,769\text{ kg/m}^3$) než vzduch ($1,225\text{ kg/m}^3$). Díky tomu se za atmosférických podmínek rychle rozptýlí ve vzduchu, čímž se minimalizuje riziko výbuchu a požáru v případě úniku [2]. Skladování amoniaku se obvykle provádí v tlakových kulových nebo válcových nádobách, izolovaných vertikálních skladovacích nádržích, polochlazených nádržích a plně chlazených nádržích [12, 14].

Tlakové kulové nebo válcové nádoby pracují s maximální kapacitou okolo 270 t, zatímco chladírenské skladovací nádrže nabízejí široký rozsah kapacity až do 50 000 t [12, 14]. Z Tabulka 8.3 je patrné, že tlakové nádoby vyžadují jednu tunu oceli na 2,8 t skladovaného amoniaku, zatímco chladírenské nádrže vyžadují jednu tunu oceli na 45 t skladovaného amoniaku [5, 12]. Chlazené nádrže vyžadují nižší investiční náklady ve srovnání s tlakovými nádobami, ale na druhou stranu vyšší provozní náklady kvůli nakládání/vykládání amoniaku a udržování podmínek [5].

TABULKA 8.3: CHARAKTERISTIKY NÁDRŽÍ NA SKLADOVÁNÍ AMONIAKU [5].

Typ	Typický tlak (bar)	Návrhová teplota ($^{\circ}\text{C}$)	Tuny amoniaku na tunu oceli	Kapacita (t)	Chladicí kompresor
Tlakové skladování	7–18	Okolní	2,8	<270	Žádný
Polochlazené skladování	3–5	Kolem 0	10	450–2 700	Jednostupňový
Plně chlazené skladování	1,1–1,2	-33	41–45	4 500–50 000	Dvoustupňový

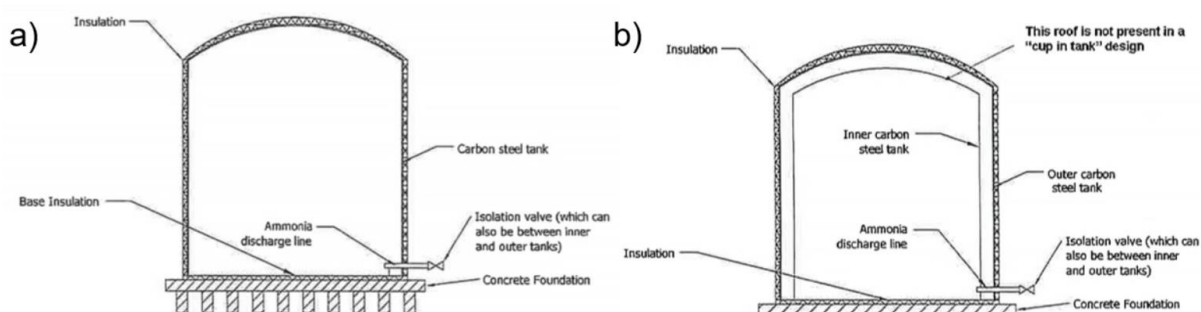
Tlakové skladování amoniaku (viz Obrázek 8.1) je vhodné pro skladování malého množství amoniaku na vstupu a výstupu do potrubních systémů, pro nakládku a vykládku nákladních automobilů, železničních cisteren a námořních plavidel přepravujících amoniak [5]. Kapalný amoniak se zpravidla přivádí do nádoby s inertním plynem, jako je dusík. Přidání inertního plynu pomáhá zředit koncentraci amoniaku a oxidačního činidla, a omezit tak vznícení [15]. Korozní praskání v tlakových nádobách na amoniak je silně závislé na obsahu vody, který je v přepravních nádobách omezen na 0,2 % [5, 10].

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku



OBRÁZEK 8.1: VIZUÁLNÍ PŘÍKLAD SKLADOVÁNÍ AMONIAKU V TLAKOVÉ NÁDRŽI [16].

Chlazené nádrže se používají hlavně ke skladování velkého množství amoniaku, a to především v místech nakládky/vykládky lodí a potrubí. Vyžadují nižší investiční náklady a vyšší provozní náklady než tlakové nádoby. Tyto nádrže také vyžadují inertní plyn pro snížení hladiny oxidačního činidla pro správné skladování. Obvykle mají kompletně izolované ploché dno a klenutou střechu a vhodný návrh musí být v souladu s konstrukčními normami, jako je API 620 R: Návrh a konstrukce velkých svařovaných nízkotlakých skladovacích nádrží, ČSN EN 14620 nebo podobné normy. Chlazení se provádí pomocí kompresorů a v průmyslu se obvykle používají jednostěnné nebo dvoustěnné nádrže (viz Obrázek 8.2) [5, 10].



OBRÁZEK 8.2: ILUSTRACE A) JEDNOSTĚNNÝCH A B) DVOUSTĚNNÝCH CHLADICÍCH NÁDRŽÍ NA AMONIAK [10].

Jednostěnná nádrž má jediný plášť určený k uchovávání amoniaku při provozním tlaku. Izolačním materiálem může být minerální vlna nebo pěnové organické materiály, jako je polyuretanová pěna, a izolace musí být parotěsná, aby se zabránilo nebezpečnému poškození. Kromě toho se pro zakrytí obvykle používá spojovací stěna z betonu nebo oceli [5]. Dvoustěnné skladovací nádrže, známé jako „kelímek v nádrži“, jsou běžnější pro skladování amoniaku. Nádrž obsahuje kelímek uvnitř a vnější plášť izolovaný zvenčí. Charakteristiky „kelímku v nádrži“ jsou uvedeny v Tabulce 8.4. Vnější plášť nádrže je navržen tak, aby uchoval amoniak při teplotě $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro dvojitou bezpečnost [17].

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 8.4: CHARAKTERISTIKY DVOUSTĚNNÉ SKLADOVACÍ NÁDRŽE AMONIAKU „KELÍMEK V NÁDRŽI“ [17].

Charakteristika	Hodnota
Skladovací kapacita NH ₃ (t)	10 000
Typ	Dvoustěnná, kelímek v nádrži
Průměr nádrže (m)	34,6
Průměr kelímku (m)	33,0
Výška nádrže (m)	19,008
Výška kelímku (m)	18,190
Efektivní objem (m ³)	14 695
Maximální hladina plnění (m)	17 640
Provozní tlak (bar)	1,022–1,10787
Provozní teplota (°C)	-33
Návrhový tlak (bar)	0,9951–1,147
Návrhová teplota (°C)	-46–55
Pojistné ventily	1,142 a 1,145 bar, 3 397 kg/h
Vakuové pojistné ventily	0,9956 a 0,9961 bar, 2 012 kg/h

Zkoumáno bylo také podzemní skladování zkapalněného amoniaku. Např. společnost DuPont ve Spojených státech vyvinula podzemní skladovací zařízení s kapacitou 20 000 t amoniaku a společnost Norsk Hydro v Norsku zavedla podobný systém s kapacitou 50 000 t amoniaku. Postupem času se však v uskladněném amoniaku objevovaly kontaminanty a navíc omezená dostupnost vhodných podzemních stavení limitovala dlouhodobé použití této metody skladování [5]. Nicméně společnost ORLEN Unipetrol v České republice stále provozuje deset podzemních zásobníků amoniaku s kapacitou 50 m³.

Amoniak lze také skladovat ve formě vodného roztoku, obvykle s koncentračním limitem do 30 hm.% amoniaku kvůli jeho tlaku par [18]. Těkavost, korozivní účinky a toxicita amoniaku představují problémy při manipulaci s vodným roztokem amoniaku a jeho skladování. Relativně nízká koncentrace amoniaku ve vodném roztoku navíc omezuje množství zpětně získatelného vodíku, což snižuje účinnost formy jako nosiče vodíku ve srovnání se skladováním bezvodého amoniaku.

Tlakové skladovací nádrže a chladicí nádrže jsou tedy v průmyslu nejčastěji používanými typy pro skladování amoniaku. Škálovatelnost skladování amoniaku je vysoká. Průmyslové systémy skladování amoniaku lze navrhnout s modulárními nádržemi, které lze rozšiřovat nebo rekonfigurovat tak, aby vyhovovaly měnící se poptávce. Důležitými sekundárními faktory jsou dále

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

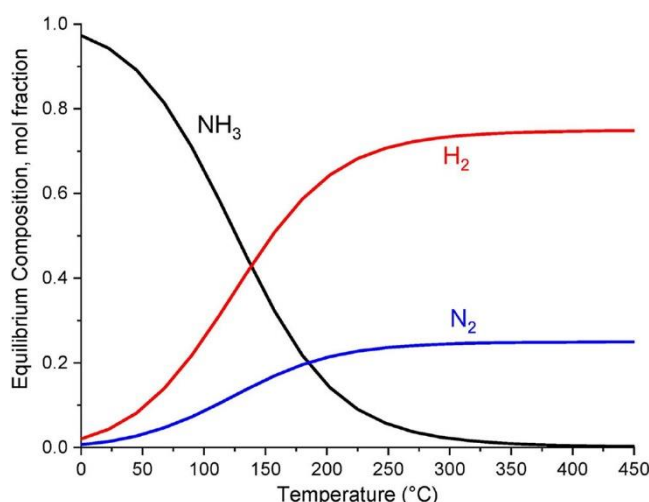
forma (plynný, teplý kapalný nebo studený kapalný) a průtok amoniaku. Kromě toho dobře zavedený dodavatelský řetězec amoniaku podporuje velkokapacitní skladování a logistiku a nabízí významné provozní výhody pro integrované systémy vodíkové ekonomiky.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.3 Popis zpětného získání vodíku

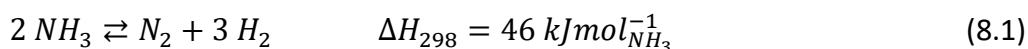
Klíčovou výhodou skladování amoniaku v energetických systémech je jeho kompatibilita s produkcí a využitím vodíku. Např. amoniak lze syntetizovat ze zeleného vodíku v místě výroby a poté jej pohodlně přepravovat a skladovat, než se znovu rozloží na vodík v blízkosti místa použití, nebo se může využít přímo amoniak.

Získávání vodíku z amoniaku se dosahuje chemickým procesem běžně označovaným jako krakování amoniaku nebo rozklad amoniaku. Tento proces zahrnuje tepelný rozklad amoniaku (NH_3) na vodík (H_2) a dusík (N_2) za vysokých teplot v přítomnosti katalyzátorů (viz Obrázek 8.3), což umožňuje efektivní uvolňování vodíku pro následné použití. Katalytický rozklad amoniaku je ovlivněn mnoha faktory, jako je teplota, tlak, specifický povrch, složení katalyzátorů a složení a čistota plynné fáze [19]. Rozklad amoniaku vyžaduje přibližně 5,5 kWh energie na kg H_2 [20]. Během rozkladu amoniaku se netvoří oxid uhelnatý ani oxid uhličitý [2]. Nicméně N_2 vznikající během rozkladu amoniaku a nezreagovaný NH_3 musí být před použitím vodíku v mobilitě odseparovány na obsah N_2 pod 300 ppm (mol.) a NH_3 pod 0,1 ppm (mol.) [21].



OBRAZEK 8.3: ROVNOVÁŽNÍ SLOŽENÍ PŘI ROZKLADU AMONIAKU NA TEPLITĚ PŘI ATMOSFÉRICKÉM TLAKU [22].

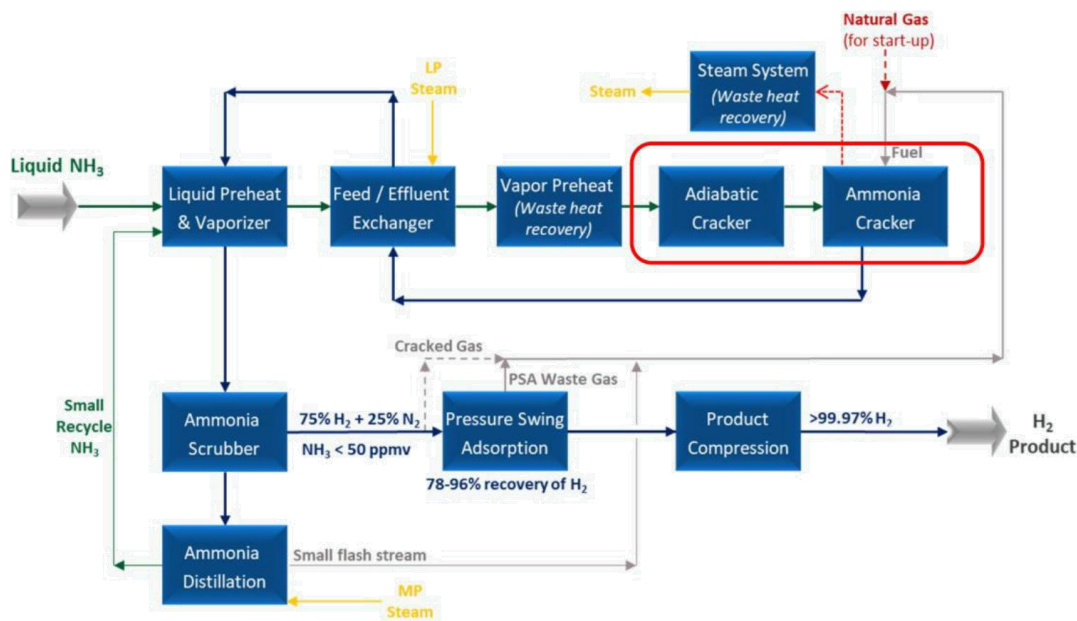
Hlavní chemická reakce rozkladu amoniaku je uvedena v Rovnici 8.1. Tato endotermická reakce obvykle vyžaduje teploty nad 500 °C a tlaky až 30 bar. Je katalyzována stejnými kovy, jaké se používají v Haber-Boschově procesu při výrobě amoniaku, jako je železo, nikl, ruthenium nebo jiné přechodné kovy, aby se zvýšila reakční rychlost. Za vhodných podmínek lze dosáhnout rozkladu více než 90 % amoniaku [23].



Vzhledem k tomu, že během procesu nedochází k veškerému rozkladu amoniaku, je zásadní zpětně získat nepřeměněný amoniak ze systému a recyklovat ho zpět do reaktoru k další přeměně. Vyrobený vodík je následně nutné separovat a dočistit od nečistot [24]. Adsorpce s kolísáním tlaku

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

(PSA) je zavedená separační technologie, která využívá aktivní uhlí, zeolity a adsorbenty na bázi oxidu křemičitého k selektivnímu čištění vodíku adsorpcí kontaminantů za vysokého tlaku a jejich uvolňováním během odtlakování [25]. Výroba vodíku rozkladem amoniaku je schematicky znázorněna na Obrázek 8.4.



OBRÁZEK 8.4: SCHÉMA ROZKLADU AMONIAKU [24].

TABULKA 8.5: POROVNÁNÍ REAKTORŮ PRO ROZKLAD AMONIAKU [19, 25].

Typ reaktoru	Vlastnosti	Limitace	Výkon
Reaktor s pevným ložem	• Vysoká tlaková ztráta • Požadavek na vysokou teplotu (600–900 °C)	• Obtížné nastavení průtoku • Nevhodné pro rychlé katalytické reakce • Termodynamická omezení kvůli velké spotřebě tepla	• Provoz při vysokých teplotách
Mikroreaktor	• Vhodné pro rychlé katalytické reakce • Pracuje při teplotě 400 až 700 °C	• Omezení škálování a přenosu hmoty • Nízká účinnost	• Vysoká konverze (97 %)
Mikroporézní reaktor	• Mikrokanály snižují omezení přenosu hmoty • Pracuje při 650 °C	• Konverze silně závisí na velikosti pórů katalyzátoru	• Dobrá konverze (85 %)

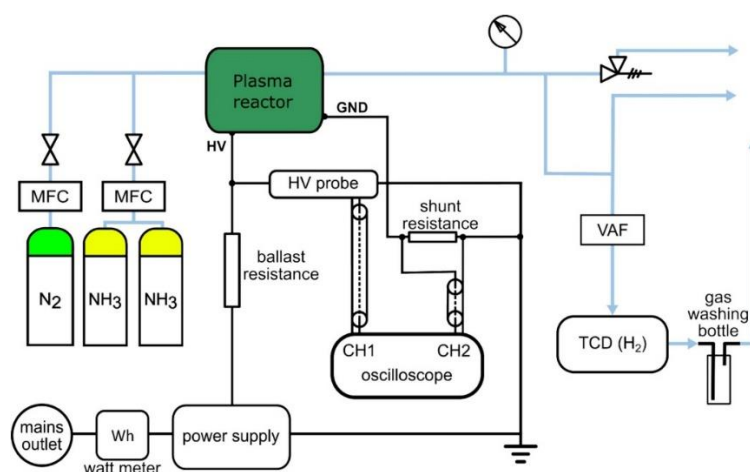
Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

POKRAČOVÁNÍ TABULKA 8.5.

Typ reaktoru	Vlastnosti	Limitace	Výkon
Membránový reaktor s fluidním ložem	- Kontinuální odstraňování H_2 ze systému zvyšuje výkon - Pracuje při teplotě 425 až 500 °C	- Většinou se používá zředěný amoniak - Pd membrána snižuje selektivitu	Konverze se pohybuje od 55 do 99 %
Katalytický membránový reaktor	- Kovové sendvičové membrány uvnitř katalyzátorového lože - Pracuje při 550 °C	Vyžaduje konstantní tlak 10 bar	Vysoká konverze (99 %)

Kromě tepelného katalytického rozkladu lze vodík z amoniaku vyrábět také pomocí plazmové technologie, která představuje slibnou alternativu. Plazma se skládá z částečně ionizovaných molekul, elektronů, iontů, radikálů a dalších reaktivních látek. Energetické elektrony v plazmatu aktivují molekuly plynu a vytvářejí reaktivní látky, které umožňují endotermické reakce, jako je rozklad amoniaku [26].

Výzkumy ukazují, že teplé plazmy, jejichž reaktorový systém je znázorněn na Obrázek 8.5, jsou pro rozklad amoniaku nejvhodnější. Umožňují rychlý rozklad amoniaku tím, že dosahují vysokých teplot snadněji než tradiční reaktory. Použití plazmových reaktorů s katalyzátorem může snížit procesní náklady a zmírnit problémy s deaktivací katalyzátoru. Generování plazmy závisí na elektřině a lze jej rychle zapínat a vypínat, což z něj činí ideální volbu pro přerušovanou výrobu obnovitelných zdrojů energie. Díky tomu je plazmová technologie obzvláště atraktivní pro výrobu obnovitelného vodíku z amoniaku [26]. Tato relativně nová technologie poskytuje přibližně 98% konverzi, nicméně účinnost je mnohem nižší a náklady na energii jsou výrazně vyšší ve srovnání s tepelným katalytickým rozkladem [19].



OBRAZEK 8.5: PLAZMOVÝ REAKTOROVÝ SYSTÉM PRO ROZKLAD AMONIAKU NA VODÍK [26].

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

Plazmová technologie vyžaduje značný pokrok, aby se snížily náklady na energii a zvýšila účinnost jejího využití v komerčním měřítku pro získávání vodíku z amoniaku. Naproti tomu tepelný rozklad amoniaku v tradičních reaktorech je zavedenou technologií s řešeními (viz Tabulka 8.5) dostupnými od různých dodavatelů, jako jsou KBR [24], Topsoe [27] a další.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

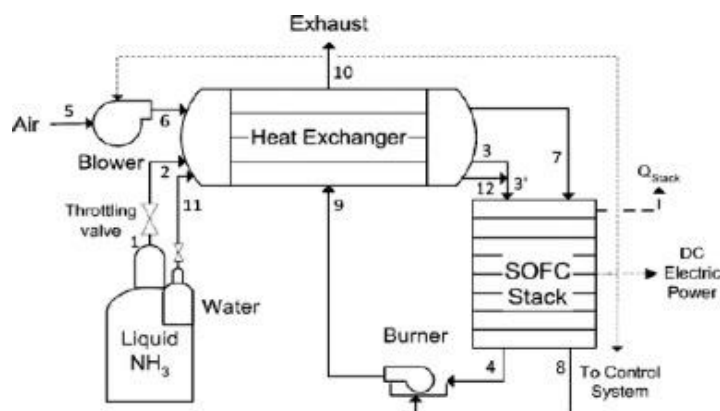
8.4 Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích

Amoniak nabízí potenciálně uhlíkově neutrální nosič energie pro energetické systémy vozidel a představuje alternativu ke konvenčnímu vodíku nebo fosilním palivům. Jeho vysoký obsah vodíku a kapalný stav za mírného tlaku ho činí atraktivním pro skladování v dopravních prostředcích a použití ve spalovacích motorech nebo palivových článcích upravených pro amoniak [6].

Palubní zařízení na rozklad amoniaku představuje oproti konvenčním vozidlům s palivovými články přepravujícím tlakový nebo zkapalněný vodík významné výhody, jak je uvedeno níže [28].

- 1) Eliminuje potřebu samostatného závodu na výrobu vodíku z amoniaku, čímž se snižují investiční a provozní náklady spojené s tímto závodem.
- 2) Eliminuje potřebu skladování vodíku za vysokého tlaku, čímž se snižují náklady a minimalizuje se riziko výbuchu a poruch.

Hlavní systémy palivových článků (FC) se kategorizují podle provozních podmínek a elektrolytového materiálu: alkalické FC, FC s kyselinou fosforečnou, FC s pevným oxidem (SOFC), FC s roztaveným uhličitánem, FC s protonově výměnnou / polymerní elektrolytickou membránou (PEM) a FC s přímým methanolem [29]. SOFC (Obrázek 8.6) je nejvhodnější pro aplikace v malém měřítku na výrobu energie z amoniaku. Výsledky pro palivový článek s pevným oxidem využívající amoniak byly porovnatelné z více studií a prokázaly účinnost kolem 50 %. V palivových článcích s amoniakem a vodíkem byly testovány různé elektrody, které vykazují významné zlepšení hustoty výkonu jak pro vodík, tak pro rozklad amoniaku na palubě. Bylo zjištěno, že proces je tepelně stabilní a dosahuje účinnosti přes 50 % během nepřetržitého provozu [29]. Nicméně SOFC čelí značným výzvám pro aplikace ve vozidlech kvůli vysokým provozním teplotám (600–1 000 °C). Patří mezi ně dlouhé doby spouštění (kolem 20 min) a tepelný šok (2,2–4,1 °C/s) v důsledku rychlého ohřevu i křehké keramické součástky, které jsou náchylné k vibracím, což způsobuje problémy s těsněním a vyžaduje izolované kryty [30].



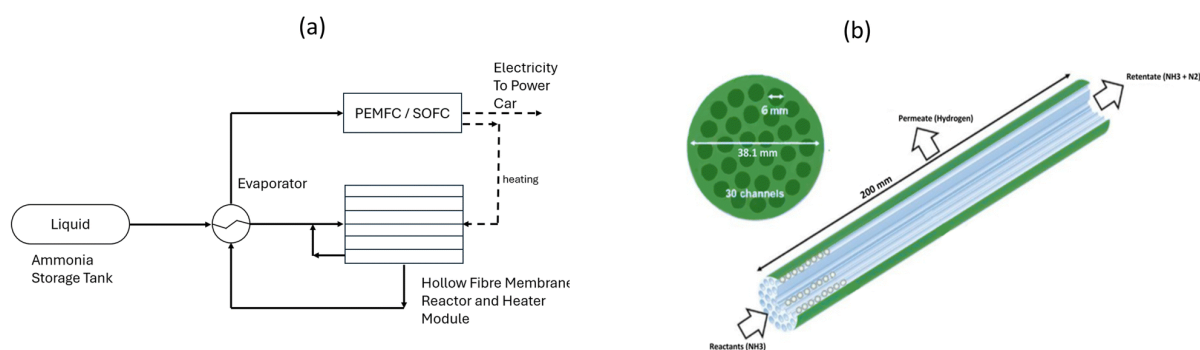
OBRÁZEK 8.6: SCHÉMA PŘENOSNÉHO SYSTÉMU SOFC NA AMONIAK [29].

PEM FC si získaly zájem pro výrobu energie v malém měřítku. Byly zdokumentovány a patentovány různé metody rozkladu amoniaku pro výrobu proudů čistého vodíku pro palivové články PEM. Mezi

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

tyto metody patří mikroreaktory s poli katalytických deskových kanálů, vícestupňové membránové reaktory s pevným ložem a mikroreforméry, které využívají konvenční paliva ke zlepšení přenosu tepla pro rozklad amoniaku na vodík. Zbytky amoniaku však mohou mít na palivové články PEM škodlivý účinek kontaminací membrány, což výrazně snižuje účinnost. Koncentrace amoniaku 1 ppm (mol.) může způsobit podstatný pokles výkonu PEM FC v krátké době. Ačkoli technologie vykazuje značný potenciál pro aplikace v malých energetických systémech, jsou nutná pečlivá opatření, aby se zabránilo kontaminaci nerozloženým amoniakem, což zdůrazňuje potřebu dalšího výzkumu materiálů pro zlepšení odolnosti a trvanlivosti [29].

Membránový reaktor z dutých vláken je obecně navržen pro lehká užitková vozidla a testován s amoniakovou mřížkou. Reaktor obsahuje ohřívací a krakovací moduly. Vyrobený vodík je přiváděn do palivových článků pro výrobu elektřiny pro pohon vozidla, zatímco vzniklý dusík je odvětráván, čímž se minimalizuje odpad a zvyšuje se udržitelnost procesu [28]. Schéma procesu je uvedeno na Obrázek 8.7.



OBRÁZEK 8.7: A) SCHÉMA PALUBNÍHO ZAŘÍZENÍ NA ROZKLAD AMONIAKU PRO VOZIDLO S PALIVOVÝM ČLÁNKEM, PEMFC: PALIVOVÝ ČLÁNEK S PROTONOVĚ VÝMĚNNOU MEMBRÁNOU, SOFC: PALIVOVÝ ČLÁNEK S PEVNÝM OXIDEM; B) PRŮŘEZ MEMBRÁNOVÝM REAKTOREM Z DUTÝCH VLÁKEN [28].

Eluwah a kol. [28] zkoumali palubní modul na rozklad amoniaku pro výrobu vodíku ve vozidlech s palivovými články se zaměřením na jeho provozní efektivitu a potenciální přínos pro udržitelná dopravní řešení. Membrány ze slitiny Pd zajišťovaly účinnou propustnost pro vodík. Nečistoty jako H_2S , N_2 a vodní pára však mohou membrány otrávit a oslabit. Přidání prvků jako Mo, Rh, Zr, Ru, Ag, Cu, Fe a Ni k Pd zvýšilo pevnost a trvanlivost membrán. Jejich inovativní design a optimalizace dosáhly vysoké účinnosti výroby vodíku s tepelnou účinností 93,5 % pro modul 3x3 a 92,8 % pro modul 4x4, přičemž v obou případech bylo dosaženo konverze amoniaku 99,99 %. Vlastnosti systému jsou shrnuty v Tabulka 8.6.

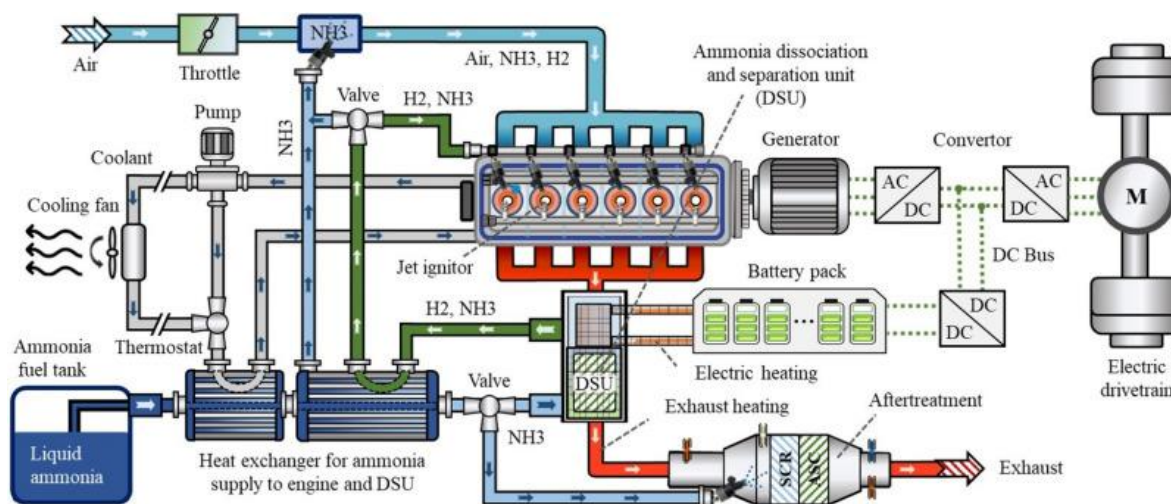
Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 8.6: PARAMETRY PALUBNÍHO MODULU NA ROZKLAD AMONIAKU PRO MODULY 3X3 A 4X4 [28].

Parametr	Jednotky	Modul 3x3 pro souběžný ohřev a rozklad	Modul 4x4 pro meziohřev a rozklad
Počet reaktorů	-	8	8
Počet ohříváčů	-	1	8
Tlak v reaktoru (na straně trubky)	kPa	800	800
Tlak v reaktoru (na straně prstence)	kPa	300	300
Teplota na výstupu z reaktoru	°C	475	600
Průměr dutého vlákna	mm	6	6
Délka dutého vlákna	cm	20	20
Počet otvorů na reaktorový modul	-	30	30
Průměr reaktoru	cm	3,81	3,81
Propustnost membrány	$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0,5}$	0,00346	0,00346
Tloušťka membrány	μm	6	6

V literatuře bylo také zkoumáno využití směsi amoniaku s vodíkem nebo methanolem ve spalovacích motorech. Vzhledem k tomu, že společný přívod methanolu představuje riziko emisí CO a CO₂, přitahuje společný přívod vodíku větší pozornost. Zhang a kol. [6] demonstrovali návrh související s tímto přístupem, jak je znázorněno na Obrázek 8.8. Systém však nebyl efektivní a spotřebovával o 9,2 % více energie než motorová nafta, ačkoli vyvinutý hybridní systém dosáhl 58,2 % snížení emisí CO₂ ve srovnání s konvenčními dieselovými vozidly.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku



OBRÁZEK 8.8: SCHÉMA BEZUHLÍKOVÉ HYBRIDNÍ ELEKTRICKÉ ENERGIE Z AMONIAKU A VODÍKU [6].

Navzdory slibným výsledkům v literatuře čelí amoniak jako palivo pro vozidla značným omezením, zejména pokud jde o emise NO_x , kvalitu spalování a bezpečnost. Spalování amoniaku produkuje emise NO_x (především NO , NO_2 a N_2O) v důsledku reakce dusíku s atmosférickým kyslíkem. Studie ukazují, že emise NO_x ze spalování amoniaku jsou výrazně vyšší než emise z konvenčních systémů na zemní plyn, přičemž hladiny N_2O ve směsích amoniaku a vodíku dosahují vrcholu kolem 240 ppm [31]. Kromě emisí je amoniak vysoce toxický, korozivní a nebezpečný i při relativně nízkých koncentracích, což vyžaduje specializované skladování, manipulační infrastrukturu a přísné bezpečnostní protokoly. Proto se důrazně doporučuje neustálá detekce úniků, implementace senzorů, používání materiálů odolných proti korozi a automatické uzavírací funkce pro snížení rizika úniku a výbuchu [28].

Amoniak má také špatné spalovací vlastnosti kvůli úzkým mezím hořlavosti a pomalé rychlosti plamene. Jeho teplota samovznícení je 651°C , což je mnohem více než u nafty (254°C) a benzínu (370°C), a to činí stabilní provoz vznětových motorů extrémně náročným [31]. Dalším důležitým omezením je vyšší spotřeba paliva. Nafta má výhřevnost přibližně 44 MJ/kg , zatímco amoniak pouze $18,6\text{ MJ/kg}$. V důsledku toho by amoniak vyžadoval zhruba dvojnásobnou hmotnost paliva ve srovnání s konvenčními fosilními palivy [2, 31].

Tyto nevýhody dohromady výrazně omezují proveditelnost použití amoniaku jako přímého paliva pro vozidla. Místo toho zdůrazňují důležitost účinných palubních systémů rozkladu amoniaku, které umožňují, aby amoniak fungoval primárně jako nosič vodíku, spíše než jako samostatné palivo pro spalování.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.5 Aplikace v podmínkách České republiky

Stávající globální infrastrukturu pro skladování, přepravu a manipulaci s amoniakem lze využít, což výrazně snižuje investiční náklady na nová skladovací zařízení ve srovnání s čistě vodíkovými systémy. V Evropě je v současné době v provozu více než 50 chladírenských nádrží na skladování amoniaku [10].

V České republice se již také používají zásobníky na amoniak. Jediným výrobcem amoniaku v České republice je společnost ORLEN Unipetrol, která provozuje 11 malých nadzemních zásobníků s objemem 100 m³ a 10 podzemních zásobníků s objemem 50 m³. Společnost ORLEN Unipetrol nicméně přepravuje amoniak výhradně po železnici. Proto bude zapotřebí komplexní výzkum a pilotní projekty k ověření a optimalizaci skladovacích kapacit amoniaku, distribuční logistiky a konverzních technologií, což by v dlouhodobém horizontu mohlo snížit rizika a náklady spojené se skladováním vodíku.

Využití amoniaku jako nosiče vodíku vyžaduje rozklad amoniaku k jeho přeměně zpět na vodík, což způsobuje energetické ztráty. Toxicita a korozivní vlastnosti amoniaku navíc vyžadují pečlivá bezpečnostní opatření. Česká republika plánuje rozvoj vodíkové infrastruktury a jejím cílem je vyrábět vodík z obnovitelných zdrojů, jak je uvedeno v aktualizovaných národních strategiích. Vzhledem k existující kapacitě výroby amoniaku a odborným znalostem v České republice je amoniak technicky proveditelnou a ekonomicky výhodnější alternativou pro sezónní skladování vodíku ve srovnání se skladováním čistého vodíku. Pro dlouhodobé skladování většího množství amoniaku by však bylo nutné vybudovat další skladovací nádrže.

Zásobníky amoniaku jsou navrženy speciálně pro účely skladování energie a pro potřeby vodíkové mobility je navíc potřeba integrace jednotky na rozklad amoniaku pro regeneraci vodíku, přičemž je potřeba dodržovat přísné bezpečnostní a environmentální protokoly. Rozšíření kapacity výroby amoniaku z obnovitelných zdrojů bude klíčové pro udržitelné využití amoniaku jako nosiče vodíku v souladu s cíli národní vodíkové strategie.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.6 Účinnost skladování a zpětné konverze

Skladování amoniaku jako nosiče vodíku zahrnuje procesy skladování amoniaku, udržování podmínek pro jeho stabilitu a jeho přeměnu zpět na vodík. Amoniak lze skladovat v kapalném stavu za relativně mírných podmínek kolem $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ při atmosférickém tlaku nebo za zvýšeného tlaku při okolní teplotě, což je snazší a méně energeticky náročné ve srovnání se skladováním kapalného vodíku, který vyžaduje teplotu $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ [32]. Energie potřebná ke skladování amoniaku zahrnuje především energii pro zkapalňování a chlazení pro udržení kapalného stavu. Vysoká hustota amoniaku ve srovnání s vodíkem umožňuje stabilní a efektivní skladování. Skladovací nádrže amoniaku jsou dobře zavedené a navrženy tak, aby minimalizovaly ztráty par a zajistily bezpečnost díky monitorovacím a ventilačním systémům pro efektivní detekci a řešení úniků.

Rozklad amoniaku generuje vodík a dusík endotermickou reakcí, obvykle nad $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ za použití katalyzátorů, jako jsou materiály na bázi železa, ruthenia nebo niklu [20]. Produkce vodíku a energetická účinnost se mohou lišit v závislosti na použitém procesním systému. Dodavatel technologie H2Retake, společnost Topsoe, prokázal srovnání účinnosti pro různé konfigurace procesu, která je uvedena v Tabulce 8.7 [33]. Nejzásadnější rozdíl v jednotlivých konfiguracích (možnost 1 až 3) je ve využití různého paliva pro ohřev reaktoru. Ačkoli se účinnost může lišit v závislosti na procesu, konverze na vodík je více než 70 % a energetická účinnost je více než 95 %. Spotřeba energie je také při dočištění na PSA, ale při jednostupňové aplikaci je spotřeba energie nízká.

TABULKA 8.7: POROVNÁNÍ ÚČINNOSTI ROZKLADU AMONIAKU PRO RŮZNÉ KONFIGURACE PROCESU [33].

	Možnost 1	Možnost 2	Možnost 3
Vstup NH_3	241 573 kg/h	231 333 kg/h	197 600 kg/h
Palivo na ohřev	NH_3 (rozložený) + koncový plyn z PSA	Zemní plyn + koncový plyn z PSA	Zemní plyn + koncový plyn z PSA
Dodatečné palivo (ZP)	0 Nm^3/h	4 853 Nm^3/h	20 907 Nm^3/h
Dočištění H_2	Jednostupňové PSA	Jednostupňové PSA	Dvoustupňové PSA
Spotřeba elektřiny	0,05 kWh/kg H_2	0,05 kWh/kg H_2	0,85 kWh/kg H_2
Uhlíková stopa	0 kg $\text{CO}_2/\text{kg H}_2$	0,3 kg $\text{CO}_2/\text{kg H}_2$	1,2 kg $\text{CO}_2/\text{kg H}_2$
Účinnost výroby H_2	78 %	82 %	96 %
Energetická účinnost	96,6 %	97,2 %	95,8 %

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.7 Ekonomické aspekty

Skladování amoniaku jako nosiče vodíku s sebou nese značné náklady na infrastrukturu, údržbu a rozklad amoniaku, které je důležité zvážit z hlediska ekonomické životaschopnosti.

Pro skladování amoniaku se obvykle používají tlakové a chlazené nádrže, jak je podrobně popsáno v kapitole 8.2. Tlakové nádrže pracující při tlaku nad 10 bar a okolní teplotě a jsou vhodné pro skladování v malém měřítku (do 270 t NH₃) s investičními náklady uvedenými v literatuře přibližně 2,58 EUR/kg NH₃ [12, 14]. Chlazené skladovací nádrže pracují při teplotě -33 °C a atmosférickém tlaku a nabízejí široký rozsah kapacity až 50 000 t NH₃ s investičními náklady uvedenými v literatuře od 0,48 EUR do 0,91 EUR na kg NH₃ [12, 14]. Roční provozní náklady velkokapacitního skladování amoniaku se odhadují na 3 % investičních nákladů a spotřebu elektřiny na chlazení 0,0378 kWh/kg NH₃ [12]. V Tabulka 8.8 jsou uvedeny náklady na skladování amoniaku, ze kterých vyplývají ceny skladování mezi 1,84 a 2,55 EUR/kg NH₃ pro tlakové nádrže a přibližně 0,92 EUR/kg NH₃ pro chladič nádrže. Tyto hodnoty jsou podobné předchozím, ale je potřeba si uvědomit, že výpočet není příliš relevantní, jelikož nádrže nejsou používány jen jednou. Reálné náklady budou závislé na konkrétním využití nádrží.

TABULKA 8.8: POROVNÁNÍ NÁKLADŮ NA TLAKOVÉ A CHLAZENÉ NÁDRŽE NA SKLADOVÁNÍ AMONIAKU.

Typ nádrže	Vybrané provozní podmínky	Kapacita (t NH ₃)	Investiční náklady (EUR)	Náklady na údržbu (EUR)	Cena (EUR/kg NH ₃)
Tlaková (Uhlíková ocel, Norma konstrukce nádrže: GB150-2013, ASME) [34]	20 °C a 18,27 bar	60,62 [16]	108 686 až 150 270 [16]	3 261 až 4 508	1,84 až 2,55
Chlazená (Uhlíková ocel ASTM A516, certifikováno ASME)	-33 °C a 1,5 bar	25 000 [12]	22 466 097 [12]	673 983	0,92

Pozn.: Hustota NH₃ 611,06 kg/m³ při 18 bar a 20 °C a 681,58 kg/m³ při 1,5 bar a -33 °C [8]. Roční náklady na údržbu činí 3 % investičních nákladů [12].

Náklady se mohou lišit také v závislosti na regionu implementace (Asie, Evropa atd.), a to především kvůli rozdílům v dostupných dodavatelích. Při zkoumání nákladů na skladování amoniaku v Asii, jak je podrobně uvedeno v Tabulka 8.9, jsou klíčovými faktory ovlivňujícími náklady země implementace, dodavatel a skladovací kapacita.

Cena amoniaku na trhu se liší v závislosti na investičních, provozních, údržbářských, mzdových, energetických, daňových a pojistných nákladech jednotlivých výrobců. Vyrobený a skladovaný amoniak vyžaduje rozložení pro získání vodíku. Investiční a související náklady na získávání vodíku

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

závisí na použité technologii a samotném procesu. Ekonomické analýzy mohou zdůraznit důležitost optimalizace účinnosti skladování i rozkladu.

TABULKA 8.9: POROVNÁNÍ INVESTIČNÍCH NÁKLADŮ NA SKLADOVACÍ NÁDRŽE NA AMONIAK V RŮZNÝCH ZEMÍCH [16].

Specifikace nádrže	Bharat Tanks, Indie	CIMC, Čína	Ravi Green, Pákistán	Fouz Engg, Pákistán
1 × 100 m ³ (60 t)	116 346 EUR (v Pákistánu) 151 249 EUR* (včetně dopravy)	108 686 EUR (v Pákistánu) 141 554 EUR (včetně dopravy)	147 361 EUR bez vybavení	150 270 EUR bez vybavení
1 × 40 m ³ (24 t)	56 748 EUR (v Pákistánu) 73 723 EUR* (včetně dopravy)	46 560 EUR (v Pákistánu) 59 170 EUR (včetně dopravy)	72 750 EUR bez vybavení	72 750 EUR bez vybavení
1 × 24 m ³ (14 t)	-	34 920 EUR (v Pákistánu) 44 622 EUR (včetně dopravy)	47 532 EUR bez vybavení	42 682 EUR bez vybavení

*Návrhový tlak je 18,27 bar, zatímco u ostatních skladovacích nádrží je návrhový tlak 27,58 bar.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.8 Ekologické aspekty

Získávání vodíku z amoniaku zahrnuje jeho rozklad za použití tepla, který vyžaduje externí energii. Ekologický dopad tohoto procesu významně závisí na použitém zdroji energie. Pokud se jako zdroj energie používají fosilní paliva (např. zemní plyn), proces vede k vysokým emisím skleníkových plynů. Pro minimalizaci uhlíkové stopy by měly být upřednostňovány čisté zdroje energie. Samotný rozklad amoniaku poskytuje zdroj energie bez uhlíku (vodík). Na druhou stranu využití vodíku pro ohřev snižuje výtěžek procesu. Rozklad amoniaku může také uvolňovat oxidy dusíku (NO_x) a nezreagovaný amoniak, což jsou reaktivní formy dusíku, které přispívají ke znečištění ovzduší a poškozování ekosystémů. Pokročilé katalytické technologie se zaměřují na snížení emisí NO_x , ale reálná data a výkonnost zůstávají velmi proměnlivé [35].

Kromě emisí z rozkladu vyžaduje skladování amoniaku další energetické vstupy. Amoniak se skladuje relativně snadněji než vodík, protože zkapalňuje při teplotě kolem 10 bar nebo -33 °C [4-6]. Udržování těchto podmínek však stále vyžaduje nepřetržitý energetický vstup, který hlavně u chlazených skladovacích nadrží má také dopad na emise [36].

Únik amoniaku během skladování může mít významné environmentální důsledky. Přestože je pravděpodobnost úniku amoniaku obecně nižší než pravděpodobnost úniku vodíku, amoniak je toxický pro ekosystémy a přispívá ke znečištění ovzduší. Tyto emise mohou způsobit eutrofizaci a acidifikaci, poškozovat suchozemské i vodní ekosystémy a představovat riziko pro lidské zdraví. Pro minimalizaci těchto emisí jsou nezbytné přísné manipulační postupy a bezpečnostní protokoly [35].

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.9 Strategická a bezpečnostní opatření

Amoniak (NH_3) slouží jako účinný nosič vodíku díky vysokému obsahu vodíku a snadnému zkapalňování za mírného tlaku nebo teploty. Jeho skladování a manipulace však představují značné bezpečnostní výzvy, které vyžadují přísná opatření na ochranu personálu, životního prostředí a infrastruktury.

Amoniak je podle nařízení (ES) č. 1272/2008 [37] klasifikován jako toxický plyn s následujícími upozorněními na nebezpečnost: způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí (H314), škodlivý při vdechování (H332), vysoce toxický pro vodní organismy (H400), může tvořit výbušné směsi se vzduchem a je žíravý a dráždivý. Podle identifikace nebezpečných materiálů (klasifikace NFPA 704) má amoniak stupeň zdravotního rizika 3 (riziko vážného nebo trvalého zranění), stupeň hořlavosti 1 (před zapálením musí být předebrán) a stupeň nestability 0 (normálně stabilní) [38]. Amoniak je americkým ministerstvem dopravy klasifikován jako nehořlavý plyn, ale je považován za toxický a hořlavý v rámci určitých limitů koncentrace par (15–28 obj.%) [39, 40].

Protože amoniak je klasifikován jako žíravina pro kůži – kategorie 1 (H314), způsobuje při přímém kontaktu těžké poleptání kůže a poškození tkáně v důsledku své silné zásaditosti, což vede k bolesti, zarudnutí, puchýřům a potenciálně hlubokým chemickým popáleninám. Při manipulaci s amoniakem je nutné využívat osobní ochranné prostředky, jako jsou chemicky odolné rukavice, ochranný a antistatický oděv, ochranu obličeje, senzor a únikovou masku. Abyste zabránili vdechnutí, musí být pracovní prostor dobře větrán. V případě zasažení kůže je doporučeno okamžité odstranění kontaminovaného oděvu, oplachování zasažené kůže vodou a mýdlem po dobu alespoň 10 min a neprodlené vyhledání lékařské pomoci [39].

Pro bezpečné skladování by měl být amoniak skladován na dobře větráných, chladných a suchých místech mimo dosah přímého slunečního záření, tepla, zdrojů zapálení a hořlavých materiálů, aby se minimalizovalo riziko rozkladu nebo vznícení. Skladovací nádrže se obvykle vyrábějí z uhlík-manganové oceli. API 620, dodatek R, uvádí přijatelné materiály pro konstrukci nádrží, kódová označení a vlastnosti materiálů. Navržená nádrž by měla odolávat tlaku par a chlazení, aby udržela amoniak v kapalně formě. Pro každou chlazenou skladovací nádrž jsou nutné alespoň dva přetlakové ventily, aby se zabránilo přetlaku, který by mohl způsobit korozní praskání v důsledku napětí. Přetlakové ventily a bezpečnostní zařízení by měly být dimenzovány podle požadavků API 2000 [41].

Skladovací zařízení musí splňovat normy pro skladování chemikálií s požární odolností a být vybavena nevýbušnými ventilačními systémy, aby se snížila koncentrace par a riziko výbuchu. Detektory plynného amoniaku s alarmy a dálkovými uzavíracími ventily jsou zásadní pro včasnou detekci úniků a včasnou reakci na mimořádné události. Chladicí systém by měl využívat osvědčené průmyslové kompresory, nejlépe s automatickým řízením režimu, pro udržení tlaku v nádrži během nakládky a vykládky. Konstrukce musí zahrnovat uzavřený odvodušňovací a odvodňovací systém, redundantní kritické ovládací prvky a tepelné pojistné ventily na potrubích, kde může dojít k ucpání nebo pronikání tepla. Emise amoniaku by měly být minimalizovány a odvětrávání pojistnými ventily

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

by mělo být navrženo tak, aby se snížilo riziko požáru. Mechanické větrání je nezbytné pro snížení koncentrace par a zajištění bezpečného přístupu v případě nouze. Sklady nebezpečného odpadu pro zbytky amoniaku musí mít zavedeny podobné bezpečnostní prvky.

Z bezpečnostního hlediska je také nezbytné mít vždy jednu skladovací nádrž prázdnou, aby při nouzové situaci bylo možné přepustit amoniak. Tedy v případě havárie nebo větší netěsnosti se může většina skladovaného amoniaku přepustit do neporušené nádrže, což významně eliminuje únik velkého množství jedovatého amoniaku. Prázdná nádrž by měla být u každé skladovací sekce tak, aby bylo možné rychle přepustit všechny amoniak z jakékoliv nádrže. Skladovací systém by měl být vybaven vodními sprchami, které v případě úniku snižují množství rozptýleného amoniaku do okolí. Zároveň naředění par amoniaku snižuje riziko požáru a ochlazování nádrží vodou snižuje dopady v případě požáru.

Reaktory na rozklad amoniaku používané k výrobě vodíku vyžadují nepřetržité monitorování úniků amoniaku, regulaci teploty a systémy nouzového vypnutí. Správné uzavření a větrání jsou zásadní pro zvládání rizik toxické expozice během tohoto procesu.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.10 Legislativní omezení

Skladování amoniaku podléhá legislativním omezením zaměřeným především na bezpečnost, technické požadavky a environmentální aspekty. Předpisy obvykle specifikují povolené metody skladování, jako je skladování v tlakových nádobách nebo chlazených nádržích, a stanoví bezpečnostní normy pro řešení toxicity a korozivní aktivity amoniaku. Norma ČSN EN 378, která se vztahuje na chladicí systémy a tepelná čerpadla, se rovněž vztahuje na detekci amoniaku a bezpečnost v chladicím a skladovacím prostředí. Skladovací zařízení musí splňovat limity skladovací kapacity, určené bezpečnostní zóny a manipulační postupy, aby se minimalizovala rizika pro personál (EU-OSHA – Evropská agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci) a životní prostředí (EPA – Agentura pro ochranu životního prostředí USA). Tyto předpisy jsou v souladu s legislativou o nebezpečných materiálech, která upravuje přepravu a distribuci amoniaku a zajišťuje jeho bezpečné použití jako nosiče vodíku.

Dalším omezením je směrnice Seveso III, která řeší prevenci závažných havárií a omezení jejich dopadů na zdraví lidí a životní prostředí. Tato směrnice je pro celý závod s nebezpečnými látkami, a tedy nejen pro jednu výrobní jednotku či zásobníky. V případě vybudování zásobníků vodíku v již existujícím závodě, na který spadají podmínky směrnice, je potřeba aktualizovat relevantní dokumenty. V případě vzniku nového závodu je potřeba schválení od úřadů a dotčená veřejnost má možnost se k záměru vyjádřit. Směrnice Seveso III udává pro bezvodý amoniak podlimitní množství 50 t a nadlimitní množství 200 t. [42]

V případě, že zásoba amoniaku je pod 50 t, nevyplyvají ze směrnice žádné povinnosti. Když kapacita amoniaku je nad 50 t, tak je potřeba vypracovat politiku prevencí závažných havárií (přístupy a opatření) a dát informace k dispozici úřadům a veřejnosti. Když kapacita překročí 200 t, je nutné vypracovat bezpečnostní zprávu, vnitřní havarijní plán a spolupracovat na vnějším havarijním plánu. V rámci těchto dokumentů musejí být uvedeny informace o závodě, nebezpečných látkách, možných haváriích a vypracovaná analýza rizik. K vnitřnímu havarijnímu plánu se vyjadřují pracovníci závodu, ale k vnějšímu se vyjadřuje i veřejnost. Navíc v případě přítomnosti více druhů nebezpečných látek je potřeba udělat součet množství poddělných podlimitním nebo nadlimitním množstvím, a když je výsledek roven nebo větší než 1, tak na závod spadají pravidla směrnice. [42]

Celkově legislativní rámec klade důraz na bezpečnost, parametry provozu a limity kapacit, aby se zabránilo nehodám. Nicméně při splnění podmínek lze amoniak skladovat bez významně omezujících limitací.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.11 Technická a technologická omezení

Amoniak má za mírných skladovacích podmínek dlouhodobou stabilitu a je méně energeticky náročný než skladování vodíku. Skladování amoniaku má zavedenou technologii. Amoniak má však toxické a korozivní vlastnosti, což vyžaduje specializované materiály a bezpečnostní systémy ve skladovacích nádržích a manipulační infrastruktuře. Stávající infrastruktura pro skladování a přepravu amoniaku existuje primárně pro použití na výrobu hnojiv. Pro adaptaci na zelené amoniakové nosiče vodíku je potřeba pokrok v technologiích pro rozklad amoniaku a integraci s obnovitelnými zdroji energie. Účinnost syntézy, skladování a rozkladu amoniaku za účelem uvolňování vodíku snižuje celkový výtěžek vodíku.

Tyto limity definují technologicky proveditelné a ekonomicky životaschopné hranice pro amoniak jako nosič vodíku s důrazem na mírné skladovací podmínky a integraci s efektivními technologiemi syntézy a rozkladu pro vodíkovou ekonomiku.

8.11.1 Normy a technická doporučení

API 620 – Norma Amerického ropného institutu pro návrh a konstrukci velkých nízkotlakých skladovacích nádrží.

API 625 – Norma Amerického ropného institutu pro návrh, konstrukci a provoz nadzemních nádrží pro skladování chlazených zkapalněných plynů.

API 2000 – Norma Amerického ropného institutu pro odvětrávání atmosférických a nízkotlakých skladovacích nádrží.

ANSI/AGA HGV2 – Americká norma pro palivové nádrže pro vozidla se stlačeným vodíkem.

ANSI/CGA G-2.1-2023 – Americká norma – Požadavky na skladování a manipulaci s bezvodým amoniakem.

Předpis ASME pro kotle a tlakové nádoby – Americká norma upravující návrh a konstrukci kotlů a tlakových nádob.

BS 7777 – Britská norma pro návrh, konstrukci, instalaci a provoz plochých, vertikálních, válcových nádrží pro skladování při nízkých teplotách.

ČSN EN 14620 – Konstrukce a výroba na staveništi sestavovaných vertikálních válcových ocelových nádrží s plochým dnem pro skladování hluboce zchlazených kapalných plynů s provozní teplotou 0 °C až -165 °C.

ČSN EN 378 – Chladicí zařízení a tepelná čerpadla. Požadavky k zajištění bezpečnosti a na ochranu životního prostředí.

EPA – Agentura pro ochranu životního prostředí USA.

IMO CCC 10 – Prozatímní pokyny pro amoniak jako lodní palivo (včetně skladování a manipulace).

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

ČSN EN ISO 11120:2015 – Lahve na přepravu plynů – Znovuplnitelné bezešvé ocelové velkoobjemové lahve na plyny s vodním objemem mezi 150 litry a 3 000 litry – Návrh, konstrukce a zkoušení.

29 CFR OSHA 1910.109 – Výbušniny a trhaviny (sekce o skladování dusičnanu amonného).

49 CFR 173.315 – Stlačené plyny v nákladních tancích a přenosných tancích.

OSHA 29 CFR 1910.111 – Skladování a manipulace s bezvodým amoniakem.

NFPA 704 – Norma pro identifikaci nebezpečí materiálů během mimořádných událostí.

Předpis PGS 12 – Nizozemský technický předpis pro bezpečné skladování a manipulaci s amoniakem.

SAE J2579 – Norma pro palivové systémy ve vozidlech s palivovými články a jinými vodíkovými palivovými systémy.

SEVESO III – Směrnice Evropského parlamentu a rady 2012/18/EU o kontrole nebezpečí závažných havárií s přítomností nebezpečných látek.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

8.12 Shrnutí

Skladování amoniaku má zavedené a komerčně využívané technologie. Skladování vyžaduje mírný tlak a teplotu, takže udržování optimálních skladovacích podmínek je klíčové pro minimalizaci energetických ztrát. Důležité je, že amoniak má potenciál pro využití jako nosič pro dodávku a distribuci vodíku, zejména pro dlouhodobé skladování v průmyslových oblastech nebo distribučních centrech. Získávání vodíku z amoniaku bylo rozsáhle zkoumáno se zaměřením na jeho skladovací účinnost a zpětnou konverzi.

Celková energetická bilance skladování amoniaku zahrnuje zohlednění energetickou náročnost na zkapalnění, udržení skladovacích podmínek a energii spotřebovanou během procesu zpětné přeměny k uvolnění vodíku. Klíčovými faktory jsou bezpečnostní předpisy a protokoly pro manipulaci a přepravu bezvodého amoniaku, včetně evropských a mezinárodních norem. Komplexní pochopení technických, ekonomických a regulačních faktorů skladování a distribuce amoniaku je zásadní pro jeho životaschopnost jako bezuhlíkového nosiče vodíku v rámci udržitelných energetických systémů. Tento komplexní přístup zahrnuje výzkum návrhu skladovacích systémů, dopravní infrastruktury a bezpečnostních opatření k zajištění spolehlivého a ekologicky odpovědného využití amoniaku.

Přestože amoniak jako nosič vodíku vychází z technologicky ověřených principů a opírá se o dlouhodobě existující průmyslovou infrastrukturu, jeho širší energetické využití je podmíněno vyvážením přínosů v oblasti skladování a přepravy s nároky na konverzní technologie, bezpečnost a legislativní požadavky. Pro lepší orientaci v těchto souvislostech je vhodné doplnit předchozí hodnocení o souhrnný rámec, který zachytí rozhodující faktory ovlivňující praktickou využitelnost této koncepce. K tomuto účelu slouží následující SWOT analýza (Obrázek 8.9), která přehledně mapuje klíčové aspekty spojené s implementací amoniaku jako nosiče vodíku v energetických systémech.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Vysoká hustota: V přepočtu asi 105 kg H₂/m³. Technologická připravenost: TRL 8–9. Zavedené řetězce: Celosvětově se obchoduje s amoniakem, takže již existuje infrastruktura.	Složitost řetězce: Výroba a rozklad amoniaku. Bezpečnostní rizika: Vysoce jedovatý plyn, nutnost velmi přísných bezpečnostních opatření. Technologická připravenost: TRL 5–7 pro rozklad amoniaku. Tlak nebo teplota: Nutnost pracovat za vyšších tlaků (až 17 bar) nebo nízké teploty (až -50 °C), aby byl amoniak kapalný. Omezené naplnění: Maximální naplnění zásobníku může být pouze 530 kg amoniaku/m³.
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Dekarbonizace energetiky a dopravy: Pokud splní všechny podmínky EU pro RFNBO. Rozvoj P2G technologií: Využití přebytků OZE, stabilizace sítě a možné uskladnění energie. Využití existující infrastruktury: Využití obchodních tras a infrastruktury pro amoniak.	Konkurence jiných nosičů vodíku: Kapalný vodík, methanol LOHC... Proměnlivost cen elektřiny: Náklady na výrobu obnovitelného vodíku jsou závislé na ceně obnovitelné energie. Dostupnost energie: Nízké využití elektrolyzérů v ČR. Nemožnost výroby amoniaku z obnovitelného vodíku: Při plnění legislativních podmínek pro RFNBO bude komplikované nebo nemožné navázat výrobu amoniaku na obnovitelný vodík.

OBRÁZEK 8.9: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ VODÍKU V AMONIAKU.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

Použité zkratky

Zkratka	Název
API	Americký ropný institut (American Petroleum Institute)
ASME	Americká společnost strojních inženýrů (American Society of Mechanical Engineers)
ANSI	Americký národní normalizační institut (American National Standard Institute)
BS	Britská norma (British Standard)
CFR	Sbírka federálních předpisů (Code of Federal Regulations)
ČSN	Česká technická norma
EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí USA (U.S. Environmental Protection Agency)
IMO	Mezinárodní námořní organizace
FC	Palivový článek (Fuel Cell)
NFPA	Národní asociace požární ochrany (National Fire Protection Association)
OSHA	Evropská agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci (Occupational Safety and Health Administration)
PGS	Publikace týkající se nakládání s nebezpečnými látkami (Nizozemsko) (PublicatierEEKS Gevaarlijke Stoffen)
PSA	Adsorpce s kolísáním tlaku (Pressure Swing Adsorption)
PEM	Protonově výměnná membrána (Proton Exchange Membrane)
SOFC	Palivový článek s pevnými oxidy (Solid Oxide Fuel Cell)
TRL	Úroveň technologické připravenosti (Technology Readiness Level)

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] Huang, X., et al. *Recent Progress on Hydrogen Production from Ammonia Decomposition: Technical Roadmap and Catalytic Mechanism*. Molecules, 2023. 28, DOI: 10.3390/molecules28135245.
- [2] Aziz, M., A. Wijayanta, and A. Nandiyanto, *Ammonia as Effective Hydrogen Storage: A Review on Production, Storage and Utilization*. Energies, 2020. 13: p. 3062.
- [3] *Guidance for Inspection of and Leak Detection in Liquid Ammonia Pipelines* 2008, European Fertilizer Manufacturers Association: 2008 EFMA.
- [4] Sun, M., et al. *Ammonia-Based Clean Energy Systems: A Review of Recent Progress and Key Challenges*. Energies, 2025. 18, DOI: 10.3390/en18112845.
- [5] Appl, M., *Ammonia, 1. Introduction*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2011.
- [6] Zhang, H., N. Lei, and Z. Wang, *Ammonia-hydrogen propulsion system for carbon-free heavy-duty vehicles*. Applied Energy, 2024. 369: p. 123505.
- [7] Hans van 't Noordende, G.T., Kevin Rouwenhorst, Marthe Fruytier, *Clean Ammonia Roadmap*, B.L. Communicatie, Editor. 2024, Institute for Sustainable Process Technology.
- [8] Wischnewski, B. *Calculation of Thermodynamic State Variables of Ammonia*. [cited 2025; Available from: https://www.peacesoftware.de/einigewerte/calc_nh3.php7].
- [9] *Hydrogen tools*. [cited 2025; Available from: <https://cmb.tech/hydrogen-tools>].
- [10] *Guidance for Inspection of Atmospheric, Refrigerated Ammonia Storage Tanks*. 2014, Fertilizers Europe: Fertilizers Europe 2014.
- [11] Song, Q., et al., *A comparative study on energy efficiency of the maritime supply chains for liquefied hydrogen, ammonia, methanol and natural gas*. Carbon Capture Science & Technology, 2022. 4: p. 100056.
- [12] Nayak-Luke, R.M., et al., *Chapter 8 - Techno-Economic Aspects of Production, Storage and Distribution of Ammonia*, in *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*, A. Valera-Medina and R. Banares-Alcantara, Editors. 2021, Academic Press. p. 191-207.
- [13] *Project Amplify Europe*. [cited 2025; Available from: <https://www.vtti.com/our-business/hydrogen/amplify/>].
- [14] Goetheer, E., *Ammonia : Transport and Storage*. 2022: VoltaChem.
- [15] Baboo, P., *Ammonia Storage Tank Pre -Commissioning*. International Journal of Engineering Research and, 2019. V8.
- [16] *Ammonia Storage and Filling Facility*. DH Fertilizers Limited: Scribd.
- [17] *ENCLOSURE XV: Safety Measures for Ammonia Storage* D. Expansion in Fertilizer Plant at Haldia, West Bengal by M/s Indorama India Pvt. Ltd. (formerly known as IRC Agrochemicals Pvt. Ltd.), Editor. 2022, INDORAMA: Environmental Clearance.
- [18] *Aqua Ammonia Information Manual*. Airgas, Inc.
- [19] Yousefi, H., *Green Hydrogen Production Technologies from Ammonia Cracking*. 2023.
- [20] Cho, H.H., V. Strezov, and T.J. Evans, *Life cycle assessment of renewable hydrogen transport by ammonia*. International Journal of Hydrogen Energy, 2024. 94: p. 1018-1035.
- [21] Cechetto, V., L. Di Felice, and F. Gallucci, *Advances and Perspectives of H₂ Production from NH₃ Decomposition in Membrane Reactors*. Energy & Fuels, 2023. 37(15): p. 10775-10798.
- [22] Wang, N., et al., *Plasma Catalysis for Hydrogen Production: A Bright Future for Decarbonization*. ACS Catalysis, 2024. 14(9): p. 6749-6798.

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [23] Lucentini, I., et al., *Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021. 60(51): p. 18560-18611.
- [24] Rajesh Inder Singh, T.H. *Enhancing Ammonia Cracking Efficiency: Role of Catalyst, H2ACT KBR Technology for Ammonia Cracking*. in ADIPEC. 2024. Abu Dhabi, UAE: Kellogg Brown & Root LLC.
- [25] Asif, M., et al., *Recent advances in green hydrogen production, storage and commercial-scale use via catalytic ammonia cracking*. Chemical Engineering Journal, 2023. 473: p. 145381.
- [26] Fedirchuk, I., et al., *Plasma-assisted NH₃ cracking in warm plasma reactors for green H₂ production*. Chemical Engineering Journal, 2024. 499: p. 155946.
- [27] *Ammonia Cracking Topsoes H2Retake Solution*; Available from: https://www.topsoe.com/solutions/outputs/ammonia/ammonia-cracking?gad_source=1&gad_campaignid=21357473442&gclid=EALalQobChMInLyTnuWHkAMVJKeDBx0IezvcEAAYASAEgLfVd_BwE.
- [28] Eluwah, C. and P.S. Fennell, *Novel onboard ammonia cracker for light-duty automotive fuel cell vehicles*. Energy Advances, 2025. 4(6): p. 796-809.
- [29] Valera-Medina, A., et al., *Ammonia for power*. Progress in Energy and Combustion Science, 2018. 69: p. 63-102.
- [30] Hami, M. and J. Mahmoudimehr, *When to switch from heat-up to start-up in the warming-up process of a solid oxide fuel cell: A numerical study and multi-objective planning*. Journal of Power Sources, 2023. 585: p. 233656.
- [31] Mashruk, S., et al., *Perspectives on NOX Emissions and Impacts from Ammonia Combustion Processes*. Energy & Fuels, 2024. 38(20): p. 19253-19292.
- [32] *Ammonia - a potential as a green hydrogen carrier*. Advanced Materials and Reactors for Energy Storage Through Ammonia 2020 [cited 2025; Available from: <https://cordis.europa.eu/project/id/862482>].
- [33] *Efficient and Proven Ammonia Cracking at Scale*. 2023, Nitrogen and Syngas: BC Insight CRU
- [34] *60cbm LPG Storage Tank Liquid Propane Ammonia Butane Cooking Gas Tank*. [cited 2025; Available from: <https://trucken.en.made-in-china.com/product/ysuxVnlvIjK/China-60cbm-LPG-Storage-Tank-Liquid-Propane-Ammonia-Butane-Cooking-Gas-Tank.html>].
- [35] Rasmus Einarsson, F.B., Lucy Gilliam, Kentaro Hayashi, Kayuza Nishina, Tanner Tuttle, Mark Sutton. *Opportunities and Risks of Ammonia as Energy Carrier in Decarbonization Strategies*. in 63rd Working Group on Strategies and Review. Task Force on Reactive Nitrogen.
- [36] Mohammed, A.Q., et al., *Principles of energy efficient ammonia refrigeration systems*. ASHRAE Transactions, 2013. 119: p. 222+.
- [37] *Regulation (EC) No 1272/2008 of The European Parliament and of The Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006*, T.E.P.a.o.T. Council, Editor. 2008: EUR-Lex.
- [38] *Chemical Identifiers*. Ammonia (Anhydrous) [cited 2025; Available from: <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/4860>].
- [39] *Ammonia Safety Data Sheet*. [cited 2025; Available from: <https://www.airgas.com/msds/001003.pdf>].
- [40] *Safety Data Sheet, Ammonia, Anhydrous*. [cited 2025; Available from: https://www.chemos.de/import/data/msds/GB_en/7664-41-7-A0052472-GB-en.pdf].
- [41] Venkat Pattabathula, R.N., Don Timbres. *Ammonia Storage Tanks*. [cited 2025; Available from: <https://ammoniaknowhow.com/ammonia-storage-tanks/>].

Amoniak jako alternativní forma uskladnění vodíku

[42] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2012/18/EU*. 2012; Available from: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2012/18/oj/ces>.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9 Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Zahra Gholami, Adam Giurg

ORLEN Unipetrol RPA s.r.o., Záluží 1, 436 70 Litvínov

9.1 Obecné informace

9.1.1 Úvod do problematiky

Methanol (CH_3OH) je sloučenina složená z jednoho atomu uhlíku, čtyř atomů vodíku a jednoho atomu kyslíku. Je považován za vysoce účinný nosič vodíku díky svému vysokému hmotnostnímu obsahu vodíku, který je přibližně 12,5 hm.%, což znamená, že 100 kg methanolu uchová 12,5 kg vodíku. Při okolní teplotě a tlaku je kapalný, což zjednodušuje skladování, manipulaci a přepravu ve srovnání s vodíkem nebo amoniakem, které často vyžadují vysoký tlak nebo kryogenní podmínky. Methanol využívá globální dopravní infrastrukturu, což umožňuje jeho přepravu a skladování s využitím konvenčních systémů, které již existují pro jiná kapalná paliva [1].

Za okolních podmínek existuje methanol jako bezbarvá, těkavá kapalina s charakteristickým alkoholovým zápachem. Má bod varu $64,7^\circ\text{C}$ a bod tání -98°C , což zajišťuje kapalný stav v širokém teplotním rozmezí. Jeho objemová hustota je 791 kg/m^3 , což odpovídá přibližně $99\text{ kg H}_2/\text{m}^3$, a to činí methanol lepším objemovým skladováním vodíku než kapalný vodík ($\sim 71\text{ kg H}_2/\text{m}^3$) a mnohem lepším než stlačený vodík. Energetická hustota methanolu je také vysoká. Výchřevnost je $19,9\text{ MJ/kg}$ a objemová energetická hustota je dokonce $15,6\text{ MJ/l}$, což je více než má stlačený nebo zkapalněný vodík [1-4].

TABULKA 9.1: CHARAKTERISTIKY STLAČENÉHO VODÍKU, KAPALNÉHO VODÍKU A KAPALNÉHO METHANOLU.

Vlastnosti	Jednotka	Stlačený vodík	Kapalný vodík	Kapalný methanol
Způsob skladování	-	Komprese	Zkapalnění	Atmosférický tlak
Teplota	$^\circ\text{C}$	25	-252,9	25
Skladovací tlak	MPa	20	0,1	0,1
Hustota	kg/m^3	14,5	70,8	791
Mez výbušnosti ve vzduchu	obj. %	4–75	4–75	6,0–36,5
Gravimetrická hustota energie	MJ/kg	119,9	119,9	19,9
Objemová hustota energie	MJ/l	4,5	8,49	15,6

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

POKRAČOVÁNÍ TABULKY 9.1.

Vlastnosti	Jednotka	Stlačený vodík	Kapalný vodík	Kapalný methanol
Obsah vodíku	hm. %	100	100	12,5
Objemový obsah vodíku	kg H ₂ /m ³	14,5	70,8	99,0
Uvolňování vodíku	-	Uvolnění tlaku	Vypařování	Katalytické parní reformování T > 150 °C

Methanol lze skladovat jako kapalinu za atmosférického tlaku a při okolní teplotě (doporučená skladovací teplota je 15–25 °C) nebo za mírně zvýšeného tlaku bez významných nároků na materiály ve srovnání se stlačeným vodíkem, jak je uvedeno v Tabulka 9.1 [4, 5]. Methanol lze navíc katalyticky reformovat (rovnice 9.1–9.4) za účelem uvolnění vodíku dle potřeby pomocí procesů parního reformování, což umožňuje flexibilní dodávky vodíku s účinností konverze přesahující 95 % pro palivové články, spalovací motory nebo průmysl.

Dodavatelský řetězec vodíku na bázi methanolu je však složitější kvůli potřebě katalytické parní reformace k regeneraci vodíku, což zvyšuje složitost systému a náklady. Proces obvykle vyžaduje teploty mezi 150–300 °C a vhodné katalyzátory, jako jsou Cu/ZnO/Al₂O₃ [6-9]. Methanol je také toxický a korozivní pro určité materiály, což vyžaduje opatrné zacházení a specializované materiály odolné vůči jeho účinkům. Rizika úniku a environmentální rizika musí být důsledně řízena, ačkoli methanol se ve vodním prostředí rychle biologicky rozkládá s poločasem rozpadu přibližně 6 dní [10]. Navzdory těmto výzvám jsou výhody skladování důvodem, proč je methanol slibným nosičem vodíku.

9.1.2 Vhodnost pro časový horizont skladování

Methanol představuje vysoce vhodnou alternativu pro dlouhodobé skladování vodíku díky jeho vysokému obsahu (12,5 hm. %) a vysoké chemické stabilitě. Methanol lze skladovat v kapalném stavu při okolní teplotě a atmosférickém tlaku, což umožňuje kompaktní a efektivní skladování po delší dobu bez významných ztrát v důsledku odpařování nebo rozkladu. Tato vlastnost činí methanol obzvláště vhodným pro sezónní skladování, nebo dokonce pro víceleté skladování vodíku s minimální degradací v průběhu času.

Větší velikost molekuly methanolu navíc výrazně snižuje problémy s úniky ve srovnání s plyným vodíkem, u kterého bylo prokázáno, že uniká přibližně 2–3krát rychleji než konvenční paliva (benzín, nafta). Zvýšená integrita a bezpečnost systémů skladování methanolu pramení z jeho nižší rychlosti pronikání materiály a snížených emisí. Skladovací nádrže však musí být navrženy tak, aby zvládly potenciální změny tlaku způsobené kolísáním teploty, přičemž obvykle musí být 20 % objemu nádrže vyhrazeno pro tepelnou roztažnost

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

kapaliny. Tuto tepelnou roztažnost lze účinně řešit vhodným technickým návrhem zahrnujícím přetlakové/vakuové pojistné ventily a systémy tepelného uvolnění [11].

Z ekonomického hlediska umožňuje výrazně vyšší objemová hustota energie methanolu (15,8 MJ/l) uložit podstatně více vodíku na jednotku objemu nádrže, což se promítá do nižších nákladů na kilogram uskladněného vodíku. Methanol má navíc nižší náklady na infrastrukturu pro skladování a přepravu, protože je při běžných podmínkách kapalný, což mu umožňuje využívat stávající palivovou infrastrukturu s úpravami.

Na druhou stranu v případě krátkodobého skladování ve dnech či nižších týdnech se výhody kapalného stavu methanolu nevyrovnají složitějšímu řetězci kvůli nutnosti výroby a rozkladu methanolu. K tomu je potřeba si uvědomit, že v případě obnovitelného vodíku by byl problém s kontinuitou výroby vodíku pro výrobu methanolu, což by znamenalo nutnost více zásobníků na plynný vodík. Nyní se v ČR využívá ve vodíkové mobilitě jen plynný vodík na vysokých tlacích, což znamená problémy s kompresí z velmi nízkého tlaku vodíku získaného z rozkladu methanolu. Jinak řečeno, oproti řetězci s plynným vodíkem bude potřeba podstatně více stupňů komprese, což znamená větší energetické nároky. Z těchto důvodů je výhodnost skladování methanolu až při větších množstvích a v delších horizontech, kde se více projeví výhody methanolu.

9.1.3 Vhodnost úrovně řešení

Methanol představuje velmi slibnou alternativu pro skladování vodíku díky vysoké hustotě vodíku, kompatibilitě se zavedenou infrastrukturou a výjimečné snadnosti skladování za běžných podmínek. Je obzvláště vhodný pro regionální a národní skladování s výraznými výhodami a specifickými implementačními aspekty.

Na ostrovní úrovni nabízí skladování methanolu kompaktní, bezpečné a energeticky husté skladování při atmosférickém tlaku a okolní teplotě. Ostrovní systémy skladování methanolu mohou využívat nádrže o objemu od jednotek m³ pro malé aplikace až po několik stovek m³ pro zařízení na komunitní úrovni [12]. Z pohledu celého řetězce však skladování methanolu není pro ostrovní řešení příliš vhodné, protože methanol je nejprve nutné vyrobit a poté zase rozložit na vodík. Jelikož množství pro ostrovní řešení je malé, tak výhody methanolu nepřeváží složitost řetězce.

Na krajské úrovni je skladování methanolu více efektivní. Skladování methanolu v kapalném stavu je výhodné díky vyšší objemové hustotě energie, která umožňuje skladování podstatně většího množství vodíku na objem/plochu. Velkoobjemová skladovací zařízení methanolu lze vybudovat s využitím vyspělé technologie, včetně skladovacích nádrží s kapacitou od 5 000 do 50 000 m³ [13]. V této úrovni může skladovací zásoba methanolu sloužit jako distribuční

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

centrum pro zavážení celého kraje. Navíc je možné v distribučním centru míchat methanol s vodou a převážet rovnou směs vhodnou pro rozklad na vodík.

Pro národní úroveň je methanol velmi vhodný. Platí stejné výhody jako na krajské úrovni, navíc však roste význam velkoobjemového skladování a ve spojení s delší přepravou se oproti plynnému vodíku snižují náklady na skladování a přepravu kapalného produktu.

Pro úroveň EU nebo mezikontinentální je skladování methanolu rovněž vhodné. Výhody skladování kapalné látky jsou významnější při větších množstvích, které jsou pro tyto úrovně typické. V tomto případě půjde spíše jen o skladování čistého methanolu, který může být dále distribuován do distribučních center.

Jako součást budoucího udržitelného zavádění vodíku vznikají zařízení průmyslového rozsahu. Společnosti jako European Energy vybudovala závod na výrobu e-methanolu v Kassø, který zásobuje významné lídry v oboru, včetně Maersk, LEGO Group a Novo Nordisk [14, 15]. Předpokládá se, že evropský trh s methanolem vzroste z 8 540 kt v roce 2023 na 31 265 kt do roku 2033, přičemž rozsáhlá terminálová infrastruktura tuto expanzi podporuje [16].

Methanol nabízí flexibilní a vysoce škálovatelnou metodu skladování vodíku. Významné výhody se projevují zejména na krajské a národní úrovni, a to díky kapalnému stavu za normálních podmínek, kompatibilitě se stávající infrastrukturou a rostoucímu významu v udržitelných strategiích vodíkové energie.

9.1.4 Úroveň technologické připravenosti

Technologie skladování, manipulace a logistiky methanolu jsou plně komercializované a v chemickém i námořním průmyslu pro ně existují zavedené předpisy, normy a provozní postupy. Skladování methanolu jako kapaliny za normálních podmínek je technologicky vyspělé, takže skladovací infrastruktura (včetně nádrží a terminálů) dosahuje TRL 9. Procesy zásobování methanolem jsou podporovány osvědčenými postupy a normami klasifikačních společností a přístavních úřadů, které usnadňují rutinní a bezpečnou přepravu methanolu z lodi na loď, z kamionu na loď a z břehu na loď. Přítomnost několika evropských terminálů, které přeměňují a rozšiřují skladovací kapacitu methanolu, podtrhuje vyspělost a integraci jeho dodavatelské infrastruktury.

Výroba vodíku z methanolu parním reformováním je komerčně dostupná technologie pro stacionární aplikace, zatímco pro mobilní a námořní systémy je stále ve fázi vývoje. Reformování je založené na vyspělých katalytických reakcích. Jako katalyzátor se používá Cu/ZnO/Al₂O₃. Jelikož světově není provozování reformování methanolu na vodík úplně běžné, je úroveň TRL 6–8 pro stacionární zařízení a pouze TRL 3–5 pro mobilní aplikace. Současný výzkum se zaměřuje na zlepšení dynamiky reformeru a snížení obsahu nečistot

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

(hlavně CO), aby byly splněny požadavky palivových článků, a dále na zkrácení doby spouštění a zvýšení flexibility zařízení [17–19].

Dopravní a distribuční logistika methanolu těží z jeho kapalného stavu za okolních podmínek, což umožňuje využití stávajících dopravních prostředků, včetně cisteren, železničních vagonů, potrubí a silničních cisteren. Infrastruktura pro distribuci methanolu je dobře rozvinutá a zdokumentovaná s prokázaným provozem s vysokou úrovní TRL 9, což podporuje efektivní a škálovatelnou logistiku methanolu pro vodíkové aplikace.

V evropském kontextu má chemický průmysl a provoz přístavů dostatečnou kapacitu a odborné znalosti pro navrhování, výstavbu a provoz rozsáhlých systémů pro skladování a přeměnu methanolu, které splňují mezinárodní standardy. Plány rozvoje vodíkové infrastruktury důsledně uznávají methanol jako přední nosič vodíku s řešeními pro skladování připravenými k nasazení. Projekty v evropských přístavech, jako jsou Rotterdam a Hamburk, ilustrují praktické nasazení tohoto technologického řetězce v reálných energetických systémech.

Stručně řečeno, infrastruktura pro skladování methanolu dosahuje úrovně TRL 9. Celková připravenost řetězce nosičů vodíku na bázi methanolu je dostatečná (TRL 7–8) pro podporu současného i blízkého zavádění energetických systémů [12].

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.2 Popis způsobu skladování

Methanol ukládá vodík v chemicky vázané formě, což nabízí zásadně odlišný přístup ve srovnání se skladováním plynného vodíku. Místo komprese za vysokých tlaků je vodík uložen v molekulách methanolu (CH_3OH), což umožňuje skladování a transport v kapalně formě za okolních podmínek. Tím je jeho skladování technicky a ekonomicky proveditelnější než skladování stlačeného plynného vodíku. Kapalný methanol má objemovou hustotu energie 15,8 MJ/l a vodíku obsaženého v methanolu je přibližně 99 kg H_2/m^3 . Páry methanolu jsou jen o málo hustší než vzduch (relativní hustota 1,1) a jejich rozsah hořlavosti je 6–36 obj.% s teplotou samovznícení přibližně 440 °C [11, 20].

Skladování methanolu se obvykle provádí při atmosférickém tlaku ve vertikálních válcových nádržích, horizontálních nádržích nebo v podzemních skladovacích systémech. Velkoobjemové nadzemní skladovací nádrže jsou navrženy podle norem API 650 nebo API 620, zatímco menší nádrže splňují specifikace UL-142.

Nádrže API 620 a API 650 mohou být vhodné pro skladování methanolu, ale volba závisí na specifických podmínkách, jako je tlak, teplota a požadavky na skladování. Nádrže API 650 se běžně používají pro skladování kapalin, včetně methanolu, za atmosférického nebo téměř atmosférického tlaku. Tyto nádrže jsou navrženy pro nižší tlak (až do cca 0,2 bar(g)) a mohou být vyrobeny z materiálů, jako je uhlíková ocel a nerezová ocel. Široce se používají pro skladování chemikálií včetně methanolu při pokojových až středních teplotách. Nádrže API 620 jsou navrženy pro nízkotlaké skladování až do asi 1 bar(g) a zvládnou i nižší teploty. Tyto nádrže jsou obvykle větší a jejich velikost lze přizpůsobit.

Pokud jde o skladovací objem, oba standardy podporují širokou škálu velikostí nádrží. Nádrže API 650 se mohou značně lišit velikostí a obvykle se používají pro malé objemy (jednotky m^3) až po velmi velké kapacity (desítky tisíc m^3). Nádrže API 620 jsou navrženy pro velké objemy, často přesahující 90 m v průměru, a díky své velikosti je lze postavit přímo na místě instalace [11, 21]. Nádrže UL-142 s kapacitou od 1,1 m^3 do více než 230 m^3 jsou vyrobeny z oceli a určeny pro nadzemní skladování stabilních, nekorozivních hořlavých nebo vznětlivých kapalin. Maximální povolený provozní tlak je 0,034 bar(g), měřeno v horní části nádrže [11].

Atmosférické skladovací nádrže pracují při okolním tlaku a provozních teplotách mezi -20 a +50 °C [22]. Atmosférické skladovací nádrže jsou obvykle konstruovány s tenkými stěnami a dodávají se obvykle se skladovací kapacitou od 20 m^3 do 19 000 m^3 [23]. Atmosférické skladování methanolu je vhodné pro skladování velkého množství, přičemž nádrže vyžadují ochranu inertním plynem (obvykle dusíkem), aby se zabránilo vznícení par v prostoru a minimalizovaly se emise. Maximální povolené naplnění objemu nádrže musí umožnit 20% zvýšení objemu pro tepelnou roztažnost kapaliny v důsledku koeficientu tepelné roztažnosti methanolu (0,0012/°C).

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Dvoustěnné nádrže poskytují zvýšenou bezpečnost díky systémům detekce úniků mezi vnitřní a vnější stěnou [24]. Podzemní skladování methanolu bylo zavedeno pro specializované aplikace, ačkoli vyžaduje pečlivé zvážení půdních podmínek a ochrany podzemní vody. Podzemní nádrže musí být navrženy s vhodnou ochranou proti korozi a se systémy detekce úniků pro skladování hořlavých kapalin. Podzemní skladovací nádrže musí být v souladu s normou NFPA 30 pokryty minimálně 0,6 m zeminy. Alternativně mohou mít alespoň 0,3 m zeminy navrchu s železobetonovou deskou o tloušťce nejméně 100 mm. Pokud jsou tyto nádrže umístěny v oblastech vystavených provozu nebo tam, kde je provoz pravděpodobný, měly by být chráněny před poškozením vozidly alespoň 0,9 m zeminy nebo 450 mm zhutněné zeminy v kombinaci buď se 150 mm železobetonu, nebo s 200 mm asfaltového betonu. Pokud se k ochraně používá asfaltová nebo železobetonová dlažba, musí tato dlažba vodorovně přesahovat obvod nádrže ve všech směrech alespoň o 0,3 m [25].

Materiály skladovacích nádob musí být kompatibilní s chemickými vlastnostmi methanolu. Mezi přijatelné materiály patří nízkouhlíková ocel, nerezová ocel, polyethylen s vysokou hustotou a vulkanizovaný přírodní kaučuk, zatímco mezi nekompatibilní materiály patří hliník, zinek, slitiny hořčíku, olovo, cín a měkčené PVC. Nádrže vyžadují vhodnou ochranu proti korozi a systémy katodické ochrany pro podzemní instalace [11, 26].

Rozhodnutí o skladování a přepravě methanolu významně ovlivňují provozní efektivitu, náklady a bezpečnost v různých průmyslových aplikacích. Volba mezi bezvodou a vodnou formou závisí na požadavcích konečného použití, aspektech řízení par, ekonomických faktorech a bezpečnostních protokolech. Pochopení těchto rozdílů je zásadní pro optimalizaci dodavatelských řetězců methanolu a průmyslových procesů.

Vodné roztoky methanolu vykazují vyšší tlak par v důsledku těkavosti methanolu, přičemž ztráty par se s rostoucí koncentrací methanolu výrazně zvyšují. Chování tlaku par vodného methanolu se odchyluje od ideální směsi, zejména kvůli slabším vodíkovým vazbám mezi methanolem a vodou, což vede k větší těkavosti a ztrátám par s rostoucí teplotou a koncentrací. Tyto ztráty se promítají do ekonomických a environmentálních nákladů a vyžadují robustní systémy řízení par při skladování a přepravě vodného roztoku methanolu [11]. Ztráty par methanolu z vodných roztoků mohou být značné, zejména při vyšších koncentracích. Studie naznačují, že poměr molárních zlomků plynné fáze ke kapalné fázi (K hodnota) zůstávají relativně stabilní napříč různými koncentracemi, přičemž poměry se pohybují od 0,95 do 1,03 mezi koncentracemi 15–50 hm. %.

Absolutní množství methanolu ztraceného do plynné fáze se však s koncentrací a teplotou výrazně zvyšuje. Při typických skladovacích teplotách je udržování koncentrací methanolu nad 50–70 hm. % stále obtížnější kvůli nadměrným ztrátám par [27]. Vztah mezi teplotou, tlakem a ztrátami par se řídí zavedenými vzorci, které lze upravovat pomocí zavedených korelací. Pro

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

praktické aplikace lze ztráty methanolových par odhadnout pomocí metody K-hodnot, kde ztráty exponenciálně rostou s teplotou a klesají s tlakem. Tyto ztráty představují jak ekonomické náklady, tak i environmentální problémy, což činí systémy pro řízení par nezbytnými pro skladování vodného roztoku methanolu [27].

Několik průmyslových aplikací vyžaduje bezvodý methanol kvůli specifickým požadavkům na proces a aspektům kvality produktu. Ve farmaceutické výrobě je bezvodý methanol nezbytný pro syntetické reakce, kde by voda narušovala kinetiku reakce nebo tvorbu produktu. Farmaceutický průmysl používá bezvodý methanol jako rozpouštědlo pro syntézu aktivních farmaceutických složek, kde musí být obsah vody velmi nízký, aby se zabránilo nežádoucím vedlejším reakcím a zajistila se stabilita produktu.

Pro využití v mobilitě lze využít jak čistý methanol, tak jeho vodný roztok. Pro velkoobjemové skladování u výroby nebo v distribučním centru je výhodnější využít čistý methanol. Při využití u koncových uživatelů pro rozklad methanolu na vodík je výhodnější skladovat rovnou směs methanolu s vodou, která je pro rozklad vhodná.

Volba mezi skladováním bezvodého nebo vodného roztoku methanolu nakonec závisí na požadavcích konečného použití, ekonomických aspektů a bezpečnostních faktorů. Náklady na skladování bezvodého methanolu jsou vyšší oproti skladování vodného roztoku methanolu. Systémy pro řízení par, ať už pro udržování čistoty bezvodého methanolu, nebo pro regulaci par vodného roztoku, představují kritické investice do infrastruktury, které musí být optimalizovány na základě specifických požadavků aplikace a místních regulačních rámců.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.3 Popis zpětného získání vodíku

Výroby vodíku z methanolu lze dosáhnout několika procesy, včetně parní reformace methanolu (SRM), sorpčně vylepšené parní reformace methanolu, oxidační parní reformace methanolu (OSRM) a parciální oxidace methanolu (POM). POM je exotermická reakce (rovnice 9.1) charakterizovaná rychlou kinetikou a pro dosažení ustáleného stavu nevyžaduje žádné externí teplo, ačkoli produkuje méně vodíku než SRM. Navíc splnění požadavků na kyslík pro POM zvyšuje spotřebu energie a provozní náklady [8].

SRM je naopak endotermický proces, který nabízí vyšší účinnost produkce vodíku. Na každý mol methanolu generuje SRM více vodíku než oxidační metody. Vedle primární reakce SRM (rovnice 9.2) ovlivňují katalytický výkon dvě sekundární reakce, rozklad methanolu (rovnice 9.3) a reakce konverze vodního plynu (rovnice 9.4). Pro využití vodíku v mobilitě je nezbytné dočištění, hlavně od vznikajícího CO.

OSRM kombinuje POM a SRM, tudíž kombinuje exotermickou a endotermickou reakci, takže externí přívod tepla není nutný. Teplo uvolněné z úplné oxidace methanolu iniciuje reakci SRM. OSRM sice poskytuje flexibilitu, ale produkce vodíku je nižší a závislost na dodatečném kyslíku zvyšuje náklady na energii a představuje logistické výzvy pro kompaktní mobilní zařízení [8].



Každý z těchto přístupů má své vlastní výhody a omezení, jak je shrnuto v Tabulka 9.2. Mezi uvedenými reformovacími technikami poskytuje parní reforming methanolu nejvyšší výtěžek vodíku, což z něj činí nejvýhodnější možnost pro výrobu vodíku [28].

Nedávné studie zdůrazňují potenciál SRM, zejména díky nízkým nákladům a pokroku v oblasti katalyzátorů. Výroba vodíku reformováním methanolu představuje klíčovou technologii v přechodu k udržitelným energetickým systémům. Parní reformování methanolu se ukázalo jako slibná cesta k výrobě vodíku díky výjimečným vlastnostem methanolu jako nosiče vodíku. S objemovou hustotou vodíku 99 kg H₂/m³ pro čistý methanol nebo 107 kg H₂/m³ pro směs methanolu a vody nabízí methanol oproti skladování plynného nebo kapalného vodíku významné výhody [29]. Tato endotermická reakce je obvykle doprovázena dalšími vedlejšími reakcemi: rozkladem methanolu, konverzí vodního plynu a tvorbou methanu. Proces může probíhat při relativně nízkých teplotách (~150–350 °C) ve srovnání s jinými reformovacími procesy, což ho činí obzvláště atraktivním pro stacionární i mobilní aplikace [30].

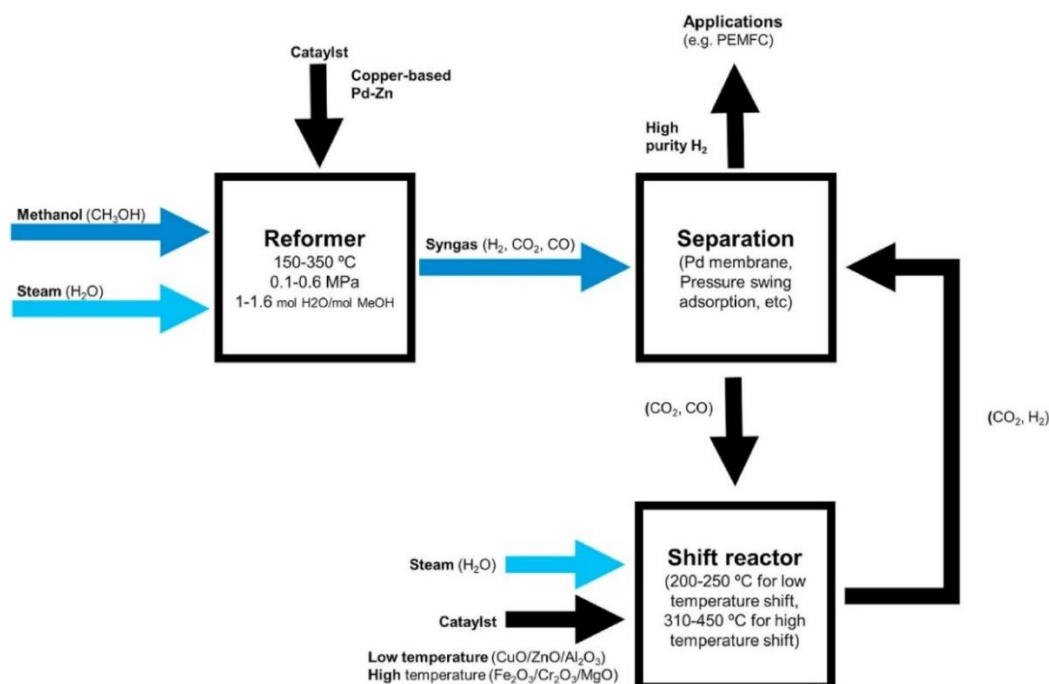
Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

TABULKA 9.2: POROVNÁNÍ METOD REFORMOVÁNÍ METHANOLU.

Metoda	Výhody	Nevýhody
Rozklad methanolu	• H_2 lze vyrobit přímo z methanolu • Nejsou potřeba žádné další reaktanty (voda/pára ani kyslík)	• Vysoce selektivní vůči CO • Vysoké koncentrace CO vyžadují další čištění pro použití v palivových člancích • Vyžaduje externí zdroj energie
Parciální oxidace methanolu	• Exotermický • Není potřeba žádný zdroj tepla	• Nízký výtěžek H_2 • Vysoký obsah CO • Vysoká reakční teplota
Oxidační parní reformace methanolu	• Tepelně neutrální proces • Není vyžadován žádný externí zdroj tepla	• Vyžaduje sofistikovanou jednotku pro separaci kyslíku pro přívod čistého kyslíku • Drahé
Parní reformace methanolu	• Mírné reakční podmínky • Vysoká míra konverze • Vysoký obsah vodíku • Nízká tvorba CO	• Endotermický • Vyžaduje externí přívod tepla

Obrázek 9.1 znázorňuje schéma SRM včetně následných kroků. Reformátor je obvykle spojen se separátorem, který zachycuje vysoce čistý proud H_2 . Pokud jsou přítomny vysoké koncentrace oxidu uhelnatého, lze přidat konverzní reaktor pro další přeměnu zbývajících CO na H_2 a CO_2 . Tabulka 9.3 shrnuje klíčové parametry pro proces SRM a poskytuje informace o jeho provozních charakteristikách a účinnosti [30, 31].

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku



OBRÁZEK 9.1: SCHÉMA PARNÍ REFORMACE METHANOLU (SRM) [31].

TABULKA 9.3: SOUHRN KLÍČOVÝCH PARAMETRŮ PROCESU SRM [30].

	SRM
Katalyzátor	Na bázi mědi, ušlechtilé kovy, přechodné kovy
Hlavní reakce	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$
Teplotní rozsah	150–350 °C
Tlak	1 bar
Termodynamika	Endotermická
Konverze methanolu	> 98 %
H ₂ selektivita	> 99 %
CO ₂ selektivita	~95–99 %
CO selektivita	0,9–8 %
Optimální stechiometrie CH ₃ OH: H ₂ O	1:1–1:1,5
Výtěžky H ₂ (mol H ₂ na mol CH ₃ OH)	2,8–3
Stabilita	Střední, náchylný ke spékání
Hlavní výzvy	Tepelná nestabilita, deaktivace katalyzátoru
Výhody	Provoz při nízkých teplotách, vysoká selektivita

Katalyzátory na bázi mědi představují nejrozsáhleji studované a komerčně implementované systémy pro SRM. Tyto katalyzátory vykazují výjimečnou aktivitu při nízkých teplotách a zároveň si zachovávají nákladovou efektivitu ve srovnání s alternativami na bázi ušlechtilých

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

kovů. Identifikace aktivních míst prošla významným vývojem a nedávný výzkum prokázal, že synergická duální místa $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$ poskytují optimální katalytický výkon. Současné poznatky naznačují, že kovová místa Cu^0 usnadňují štěpení vazeb O-H a C-H v methanolu, zatímco částice Cu^+ podporují tvorbu klíčových meziproduktů, jako je methylformiát, spíše než nežádoucího vedlejšího produktu CO. Tento mechanismus duálního místa představuje odklon od dřívějších modelů s jedním místem a vysvětluje vynikající výkon pozorovaný u dobře navržených měděných katalyzátorů. Místa rozhraní mezi mědí a nosnými materiály hrají klíčovou roli v katalytickém výkonu. Zejména rozhraní Cu-ZnO bylo identifikováno jako vysoce aktivní pro reakce SRM. ZnO nejen disperguje částice mědi a zabraňuje spékání, ale také vytváří synergická místa $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$, která významně snižují aktivační energii pro kroky určující rychlost reakce. Podobně rozhraní Cu- Al_2O_3 vykazují zvýšenou aktivitu, přičemž formiáty na rozhraní disociují rychleji za vzniku CO_2 a H_2 ve srovnání s látkami vázanými na nosič [32].

Katalyzátory na bázi palladia, zejména systémy PdZnO, přitahují značnou pozornost díky své vynikající stabilitě a selektivitě. Tvorba slitin PdZn je klíčová pro dosažení vysoké selektivity CO_2 při minimalizaci produkce CO. Proces tvorby slitiny je ovlivněn redukční teplotou a množstvím palladia, přičemž fáze PdZn (molární poměr 1:1) vykazují optimální výkon. Výzkum ukázal, že adsorpční konfigurace klíčových meziproduktů, zejména formaldehydu, se mezi kovovým palladiem a slitinami PdZn výrazně liší. Ve slitinách PdZn zaujímá formaldehyd konfiguraci $\eta^1\text{-O-HCHO}$, což vede k tvorbě CO_2 a H_2 , zatímco na kovovém palladiu konfigurace $\eta^2\text{-C,O-HCHO}$ podporuje rychlý rozklad na CO a H_2 . Katalyzátory na bázi platiny vykazují slibné výsledky, zejména v kombinaci s nosiči, jako je $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Tyto systémy těží ze zvýšené disperze platiny a silných interakcí mezi kovem a nosičem, které vytvářejí kyslíkové vakance, usnadňují aktivaci vody, a snižují selektivitu CO [32].

Kromě tradičních nosičů, jako jsou Al_2O_3 a ZnO, se slibně projevují i pokročilé materiály jako metalo-organické struktury, uhlíkové nanotrubičky a mezoporézní materiály [30]. Tyto nosiče nabízejí výhody z hlediska povrchové plochy, tepelné stability a jedinečných interakcí mezi kovem a nosičem. Promotory ZrO_2 zvyšují katalytický výkon zlepšením disperze a stability kovu a zároveň potlačují tvorbu CO. Mechanismus promotoru zahrnuje vytváření mezifázových míst $\text{Cu}^0\text{-Cu-ZrO}_x\text{H}_y$, která zlepšují distribuci aktivního kovu a inhibují spékání. Promotory CeO_2 přispívají prostřednictvím kapacity pro ukládání kyslíku a redoxních vlastností, což usnadňuje disociaci vody a zplyňování uhlíku [30].

Deaktivace katalyzátoru zůstává významnou výzvou v SRM, přičemž primárními mechanismy jsou spékání a ukládání uhlíku. Katalyzátory na bázi mědi jsou obzvláště náchylné ke spékání prostřednictvím Ostwaldova zrání a procesů migrace/koalescence částic. Termodynamická hnací síla spékání se zvyšuje s teplotou, takže tepelné řízení je klíčové pro udržení stability katalyzátoru. Strategie pro zmírnění spékání zahrnují řízení jednotnosti velikosti částic za účelem eliminace rozdílů v chemickém potenciálu, zlepšení interakcí kov-nosič

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

prostřednictvím specifických kotevních míst a využití fyzikálních struktur, jako jsou konfigurace jádro-obal. Přidání promotorů, jako je ZrO_2 , se ukázalo jako účinné při stabilizaci částic mědi zvýšením mikronapětí v částicích a omezením růstu krystalů. Ukládání uhlíku probíhá různými cestami, včetně tvorby uhlovodíků během reakcí SRM a disproportionace CO. Promotory CeO_2 prokázaly účinnost při odstraňování uhlíku prostřednictvím schopností ukládání a uvolňování kyslíku, s využitím mobilních forem kyslíku ke zplyňování usazenin uhlíku za redukčních podmínek [28, 32].

SRM využívá několik konfigurací reaktorů, z nichž každá je přizpůsobena specifickým reakčním cestám a provozním požadavkům procesu. Mezi převládající konstrukce patří reaktory s pevným ložem, membránové reaktory a mikoreaktory. Tyto technologie jsou využívány pro svou schopnost efektivně řídit přenos tepla, udržovat katalytickou aktivitu a přizpůsobovat se poměrům surovin a termodynamickým omezením, která jsou vlastní každé metodě. Reaktory s pevným ložem se široce používají při reformování methanolu díky své jednoduché trubkové geometrii, kde je katalytický materiál hustě zabalený. Toto uspořádání umožňuje nepřetržitý provoz, nákladovou efektivitu, efektivní tepelné řízení a vysokou katalytickou konverzi, díky čemuž jsou vhodné pro velkovýrobu. Membránové reaktory kombinují chemickou konverzi se separací produktu a nabízejí vynikající výkon oproti konvenčním systémům. Dosahují vyšší konverze methanolu, zvýšenou selektivitu a zvýšenou produktivitu, zatímco jejich selektivní extrakce vysoce čistého vodíku z proudu permeátu účinně minimalizuje kontaminaci CO. Mikoreaktory, ačkoli se používají hlavně ve výzkumných a pilotních fázích, poskytují mimořádnou přesnost při řízení reakčních parametrů. Tabulka 9.4 uvádí srovnávací přehled hlavních charakteristik a provozních kritérií těchto typů reaktorů a zdůrazňuje jejich relativní výhody v aplikacích reformování methanolu [30].

TABULKA 9.4: SHRNUTÍ CHARAKTERISTIK, PROVOZNÍCH PARAMETRŮ, VÝHOD A OMEZENÍ REAKTORŮ [30].

Aspekt	Reaktor s pevným ložem	Membránový reaktor	Mikoreaktor
Design	Trubkový, plněný katalyzátorem pro nepřetržitý tok	Kombinuje reakci a separaci v jedné jednotce	Malé kanály s vysokým poměrem plochy povrchu k objemu
Měřítko	Rozsáhlé průmyslové aplikace (produkce stovek až tisíců $\text{kg H}_2/\text{h}$)	Vhodné pro laboratorní až poloprovozní prostředí (obvykle $<50 \text{ kg H}_2/\text{h}$)	Většinou v laboratorním měřítku, až do několika $\text{kg H}_2/\text{h}$
Přenos tepla	Střední; součinitel prostupu tepla $\sim 100\text{--}300 \text{ W/m}^2\text{K}$	Vylepšeno díky integrovanému řízení tepla	Vysoký; součinitel prostupu tepla $>1\,000 \text{ W/m}^2\text{K}$ díky toku v mikrokánalcích

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

POKRAČOVÁNÍ TABULKY 9.4.

Aspekt	Reaktor s pevným ložem	Membránový reaktor	Mikroreaktor
Přenos hmoty	Může být omezen při vysokých průtocích; difúzní délka ~ mm	Zesílen díky selektivní permeaci membránou	Vynikající; difúzní délka v měřítku ~ μm , což výrazně snižuje odpor přenosu hmoty
Tlaková ztráta	Vysoká ($D_p \sim 0,5\text{--}2$ bar) kvůli naplněnému katalytickému loži	Střední ($D_p \sim 0,2\text{--}1$ bar), liší se podle typu membrány	Nízká ($D_p < 0,1$ bar) díky kompaktní konstrukci
Konverze methanolu ^a	Velmi vysoká (> 95 %)	Velmi vysoká (> 95 %)	Vysoká (> 90 %)
H ₂ selektivita ^a	Dobrá (~90 %, v závislosti na katalyzátoru)	Vynikající (> 99 %) díky separaci in situ	Velmi dobrá (> 95 %) díky rychlé difuzi
Tvorba CO	Nízká (<5 % za optimálních podmínek)	Velmi nízká (<1 %, posuny rovnováhy v důsledku odstranění H ₂)	Nízká (<5 %, rychlá reakce snižuje akumulaci CO)
Výměna katalyzátoru	Vyžaduje vypnutí, časově náročné (~několik hodin)	Snadnější; znečištění membrány může vyžadovat pravidelné čištění	Obtížné; mikrokanály komplikují přístup
Flexibilita	Omezena geometrií pevného katalyzátorového lože	Přizpůsobitelná různým vstupním surovinám	Vysoce flexibilní pro experimentální úpravy
Cena	Vysoká; kapitálové náklady zejména kvůli velkému objemu katalyzátoru	Vyšší kvůli ceně membrány	Vysoká pro škálování

^aZáleží na katalyzátorech a může dosáhnout až 100 %.

Srovnání systémů s pevným ložem, membránových a mikroreaktorových systémů uvedené v Tabulce 9.4 zdůrazňuje zřetelné výhody a nevýhody každé konfigurace při reformování methanolu. Reaktory s pevným ložem jsou převládající volbou pro velkoobjemové produkce díky své jednoduché konstrukci a škálovatelnosti, ačkoli trpí nerovnoměrným rozložením tepla a omezeným přenosem hmoty za podmínek vysokého výkonu. Membránové reaktory účinně spojují reakci a separaci a nabízejí vynikající čistotu vodíku a konverzi methanolu. Na druhou stranu čelí problémům, jako je znečištění membrány, vysoké náklady na materiál a nízká dlouhodobá stabilita, které brání jejich průmyslové životaschopnosti. Mikroreaktory, známé pro výjimečnou účinnost přenosu tepla a hmoty a kompaktnost, nabízejí silný potenciál pro

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

použití v malém měřítku. Tyto reaktory mají významné limity při zvětšování měřítka. Ačkoli všechny konstrukce mohou dosáhnout vysoké konverze methanolu, přetrvávají problémy s trvanlivostí katalyzátoru, tepelnou regulací a ekonomickou proveditelností, zejména u pokročilých systémů. Řešení těchto výzev prostřednictvím inovací, jako je zlepšená odolnost membrán, vylepšený přenos tepla a hmoty s pevným ložem nebo škálovatelné architektury mikroreaktorů, spolu s hlubším pochopením reakční kinetiky, termodynamiky a stability katalyzátoru, bude klíčové pro vývoj reaktorů nové generace, které vyvažují účinnost, adaptabilitu a náklady při reformování methanolu [30].

Všechny typy reaktorů mají, díky zabudovaným separacím a/nebo dalším konverzním reaktorům, na výstupu čistý vodík. Nicméně pro využití v mobilitě je často ve vodíku vysoké množství vody. Proto je nezbytné vodík vysušit na obsah vody pod 5 ppm (mol.). Další nevýhodou je nízký výstupní tlak vodíku. Pro využití ve vodíkových čerpacích stanicích je nezbytné využít kompresi na vyšší tlaky. V rámci stanice sice kompresory jsou, ale ty mají obvykle vstupní tlaky podle zásobníků vodíku (nizkotlaké 30–50 bar, vysokotlaké ~200 bar). Pro využití vodíku z methanolu je nezbytné dostat tlak vodíku ze SRM na vyšší úroveň.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.4 Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích

Methanol nabízí značný potenciál jako přímé palivo pro pohon vozidel a pomocné energetické systémy a představuje praktickou alternativu ke stlačenému vodíku nebo fosilním palivům. Jeho vysoký obsah vodíku (12,5 hm.%) a kapalně skupenství za okolních podmínek ho činí atraktivním pro skladování ve vozidle. Pro pohon vozidel lze methanol použít přímo v několika základních konfiguracích:

- 1) Palivové články s reformingem ve vozidle.
- 2) Methanolové palivové články.
- 3) Motory s přímým spalováním methanolu.
- 4) Motory s přímým spalováním směsi methanolu a fosilních paliv.
- 5) Přeměna na jiné složky jako MTBE nebo FAME.

Ve vozidlech s palivovými články může být methanol uložen v kapalně formě na palubě a katalyticky reformován za vzniku vodíku, který je poté přiváděn do vysokoteplotního palivového článku s protonově výměnnou membránou (HT-PEM). Nově vyvinutou technologií jsou kompaktní a účinné moduly palubního reformingu methanolu integrované s palivovými články pro automobilové aplikace. Tyto palivové články dosahují účinnosti kolem 50 %, což výrazně překračuje zhruba 35% účinnost konvenčních spalovacích motorů. Tyto systémy pracují při teplotách kolem 160–200 °C a potřebují na spouštění 10–45 min v závislosti na konstrukci systému. Reformer pracuje dynamicky, aby splňoval proměnlivé požadavky na výkon během jízdy, přičemž methanol je přeměňován na vodík parním reformingem při teplotách 200–300 °C [33–35].

Některé příklady použití methanolových palivových článků v osobních automobilech, veřejné dopravě, lehkých užitkových vozidlech, těžkých nákladních automobilech a námořních aplikacích jsou zobrazeny na Obrázek 9.2 [33]. Nevýhodou tohoto řešení je doba nájezdu, kvůli které není toto řešení komerčně dostupné. Všechna vozidla jsou prakticky pouze prototypy. Výjimkou mohou být velká nákladní vozidla či lodě, které by fungovaly téměř nepřetržitě a nebyl by problém s delším nájezdem technologií.

Palivové články využívající jako palivo methanol nejsou příliš rozšířené, jelikož kvůli pronikání methanolu membránou mají podstatně nižší účinnost než palivové články na vodík, a dokonce i než spalovací motory. Z tohoto důvodu není toto řešení příliš výhodné a je pravděpodobné, že komerčně nebude využíváno.

Směsi methanolu s benzínem, jako je M85 (85 obj.% methanolu v benzínu), jsou vhodné pro speciálně navržená vozidla s flexibilním palivem. V Číně se dokonce methanol běžně používá

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

v široké škále směsí od M5 do M100 a na některých trzích se zvažují směsi benzín/ethanol/methanol (GEM). V regionech, jako je Evropa a Severní Amerika, je však přimíchávání methanolu do benzínu obvykle omezeno na malé podíly. Při použití ve vysokých poměrech směsi vyžaduje methanol přidání inhibitorů koroze, pomocných rozpouštědel a materiálů vozidel odolných vůči alkoholu, aby se zabránilo fázovému oddělení a zajistila se provozní stabilita a bezpečnost. Technologie umožňující použití methanolu v naftových a dvoupalivových motorech již byly vyvinuty a několik lodí v současné době provozuje methanol jako lodní palivo. Jeho fyzikálně-chemické vlastnosti také umožňují výrobcům motorů navrhovat vysoce účinné systémy, které kompenzují nižší energetickou hustotu methanolu [36, 37].

Methanol je vysoce všestranné palivo, které lze použít přímo, smíchat s konvenčními palivy nebo přeměnit na jiné palivové složky. V tradičních spalovacích motorech lze methanol transformovat na palivové přísady, jako je methyl-terc-butylether (MTBE) pro benzín nebo methylestery mastných kyselin (FAME) pro naftu.

Dvoupalivové motory na methanol a naftu vykazují u směsí M5-M15 snížené emise CO o 13–40 % a nižší spotřebu paliva o 5–14 %, ale za cenu mírného snížení výkonu o 4–13 % [38]. Pro pomocné energetické systémy ve vozidlech nabízí methanol stabilní a efektivní zdroj energie pro výrobu elektřiny. Pro námořní aplikace jsou komerčně dostupné generátory poháněné methanolem s výkonem od 1 000 do 1 980 kW. Společnost MAN Energy Solutions vyvíjí dvoupalivové motory L21/31DF-M, které jsou schopné plynulého přepínání mezi provozem na naftu a methanol [39].

Výhody použití methanolu jako paliva pro vozidla:

- Vysoká objemová hustota energie (15,8 MJ/l), což umožňuje delší dojezd s konvenčními nádržemi na kapalné palivo.
- Eliminace nádrže pro skladování vodíku pod vysokým tlakem na palubě, což zvyšuje bezpečnost a snižuje složitost systému.
- Jednodušší infrastruktura pro tankování s využitím stávajícího zařízení pro manipulaci s kapalným palivem a dobou tankování podobnou konvenčním palivům.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Passenger car with Blue World MFC 		25 kW methanol FC and 140 kW electric motor 18 kWh battery + 75 L methanol 900 km range 1.7 tonne vehicle weight 3 minute refuel time - Zero harmful emissions	0.24 – 0.52 €/liter 0.02 – 0.05 €/km 25.000 - 50,000 €
Public transport  <i>Electric version</i> 243 kWh li-ion battery <i>Methanol FC version</i> 30 kWh battery 35 kW FC 500 L methanol	Benefits ✓ Increase operation time from 8 to 28 hours ✓ 50% reduction in power pack costs ✓ 65% reduction in power pack weight ✓ Free fuel cell heat for user comfort ✓ 3 min refuelling instead of overnight charge	Light commercial vehicles  <i>Electric version</i> 100 kWh li-ion battery <i>Methanol FC version</i> 20 kWh battery 25 kW FC 100 L methanol	Benefits ✓ Increase range from 240 km to 520 km ✓ 20% reduction in power pack costs ✓ 60% power system weight reduction – more payload ✓ Free cabin heat ✓ 3 min refuelling instead of overnight charge
Heavy duty trucks  <i>Electric version</i> 700 kWh li-ion battery <i>Methanol FC version</i> 60 kWh battery 100 kW FC 900 L methanol	Benefits ✓ Increase operation time from 8 to 24 hours ✓ 50% reduction in power pack costs ✓ 100% weight reduction ✓ Free cabin heat for operator comfort and clear windows ✓ 3 min refuelling instead of overnight charge	Maritime applications  <i>Electric version</i> 4.3 MWh li-ion battery <i>Methanol FC version</i> 400 kWh battery 1200 kW FC 6500 L methanol	Benefits ✓ Unlimited availability of the E-ferry ✓ 190% reduction in power pack costs ✓ 250% weight reduction ✓ Free heat for operator and traveller comfort ✓ 30 min refuelling instead of overnight charge

OBRÁZEK 9.2: APLIKACE METHANOLOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ V OSOBNÍCH AUTOMOBILECH, VEŘEJNÉ DOPRAVĚ, LEHKÝCH UŽITKOVÝCH VOZIDLECH, TĚŽKÝCH NÁKLADNÍCH VOZIDLECH A NÁMOŘNÍ DOPRAVĚ [33].

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Výzvy spojené s využitím methanolu jako paliva pro vozidla:

Přetrvávají problémy týkající se toxicity methanolu (TLV 200 ppm) a jeho hořlavosti (bod vzplanutí 11 °C, rozsah hořlavosti 6,7–36 obj.%), což vyžaduje robustní systémy pro kontrolu, detekci úniků a bezpečnostní systémy ve vozidlech [2, 40]. Pro široké komerční nasazení je navíc třeba dále vyvíjet odolnost katalyzátorů pro palubní reformery, výkon při studeném startu a optimalizaci systémů spalování dvou paliv.

Přímé využití methanolu jako paliva ve vozidlech, a to jak prostřednictvím reformingu methanolu a využití v palivových článcích, tak i přímým spalováním ve spalovacích motorech, představuje technologicky proveditelnou strategii pro čistý pohon. Díky zavedené infrastruktuře pro manipulaci s kapalnými palivy a rostoucí komerční dostupnosti methanolových palivových článků a motorových systémů nabízí methanol praktickou cestu k mobilitě se sníženými emisemi uhlíku.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.5 Aplikace v podmínkách České republiky

Velkoobjemové skladovací nádrže přímo na methanol v České republice nyní nejsou využívány. Nicméně teoreticky by šlo využít stávající infrastrukturu pro skladování kapalných chemikálií s malými úpravami. Země má zavedené průmyslové kapacity pro výrobu a údržbu velkoobjemových skladovacích nádrží vhodných pro methanol a další kapalné látky. Dále společnost PACOVSKÉ STROJÍŘNY [41] vyrábí velkoobjemové nádrže z nerezové oceli určené pro kapaliny, jako jsou alkoholy včetně methanolu, s kapacitou od několika stovek litrů až po tisíce m³. Také společnost ENVITES Brno [42] vyrábí průmyslové skladovací nádrže a reaktory přizpůsobené pro skladování chemikálií, včetně methanolu, a nabízí přizpůsobení dle technických požadavků s profesionálními instalačními službami.

Centrální tankoviště ropy provozované společností MERO ČR [43] obsahuje několik velkých nadzemních nádrží s plovoucími střechami, primárně pro ropu a ropné produkty, které lze v případě potřeby upravit pro skladování různých chemikálií. Významní průmysloví hráči, jako je ORLEN Unipetrol RPA s.r.o. [44, 45], provozují rafinérská zařízení, včetně rafinérie v Litvínově, kde je infrastruktura pro skladování chemikálií. Stavební a údržbářské společnosti, jako jsou Hutní montáže [46], mají rozsáhlé zkušenosti s výstavbou velkokapacitních skladovacích nádrží a reaktorů s objemy od tisíců do více než sto tisíc m³ pro petrochemický a chemický průmysl v zemi.

Ačkoli ČR nemá velké sklady určené výhradně pro skladování methanolu, kombinace distributorů chemikálií, výrobců průmyslových nádrží a skladovacích zařízení může poskytovat robustní kapacitu pro skladování velkoobjemového methanolu v integrovaných průmyslových a chemických skladovacích komplexech. Zajištění skladovací kapacity pro methanol lze snadno realizovat s nízkými náklady. Navíc díky kapalnému stavu methanolu a výrobcům zásobníku na kapalné produkty přímo v ČR lze snadno a relativně levně vybudovat nové skladovací kapacity.

Pro využití methanolu ve vodíkové mobilitě jsou potřeba jednotky na zpětnou reformaci na vodík, které nejsou v ČR k dispozici. Pro rozvoj této oblasti by bylo nutné pořízení těchto technologií. To by znamenalo další náklady a v případě větších objemů methanolu by to mohlo působit značné komplikace v rozvoji uskladnění vodíku ve formě methanolu pro vodíkovou mobilitu.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.6 Účinnost skladování a zpětné konverze

Methanol je kapalným nosičem energie, který kombinuje snadnou manipulaci s vysokou hustotou energie, což z něj činí atraktivní médium pro skladování. Při okolní teplotě a tlaku zůstává methanol kapalným, což eliminuje složitosti kryogenního nebo vysokotlakého skladování potřebného pro vodík. Tato kapalná forma usnadňuje velkoobjemové skladování v jednoduchých nadzemních nádržích bez chlazení, čímž se snižují ztráty a složitost infrastruktury.

Výroba vodíku elektrolýzou vody má účinnost asi 70 % a následná výroba methanolu hydrogenací CO_2 má účinnost asi 60 % [47]. To je dohromady asi 42 %. Nicméně v jiné literatuře se uvádí účinnost až 55 % [48], což je nejspíše způsobeno optimalizací procesu s využitím tepla. Díky optimalizaci tepelných výměníků lze dosáhnout snížení energetických požadavků až o 58 % [47].

Přestože je kapalným methanol stabilní při okolní teplotě, energie se vynakládá na udržení bezpečnosti a kvality skladování. Systémy kontinuálního monitorování, teplota, tlak a detekce úniků spotřebovávají pomocnou energii, zatímco systémy katodické ochrany a jednotky pro rekuperaci par zmírňují korozi a emise těkavých organických sloučenin. Institut pro methanol odhaduje, že ochrana inertním plynem a opatření pro regulaci par přispívají k ztrátám energie během skladovacího cyklu až 2–3 %. Tyto ztráty jsou však v porovnání s energií obsaženou v uskladněném methanolu poměrně malé, což potvrzuje jeho praktičnost pro velkoobjemové sezónní skladování [11].

Účinnost zpětné konverze závisí na typu technologie. V případě využití technologie SRM, která má nejvyšší produkci vodíku, je účinnost asi 80 %. Nicméně tato hodnota platí při výstupu mokrého vodíku na atmosférickém tlaku. V případě vysušení a komprese na úroveň 40 bar je účinnost asi 70 %. Celková účinnost celého řetězce od výroby vodíku přes methanol po zpětný rozklad methanolu na vodík je tedy asi 28–37 %.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.7 Ekonomické aspekty

Ekonomické aspekty methanolu jako alternativní formy pro skladování vodíku mají několik důležitých výhod a aspektů ve srovnání s konvenčními metodami skladování vodíku. Hlavní ekonomický přínos methanolu pramení z jeho kapalného stavu za okolních podmínek, což umožňuje skladování v relativně jednoduchých nízkotlakých nádržích. Velké ocelové nádrže (např. 200 000 m³) přinášejí náklady na skladování pouhých 0,01–0,05 €/kWh uskladněné energie, což je výrazně méně než u nádrží na skladování vodíku, které vyžadují vysoký tlak nebo kryogenní podmínky. Jedna nádrž o objemu 200 000 m³ může uskladnit 880 GWh [49]. Velké objemy nádrží snižují náklady na skladování.

I když bezpečnostní zařízení, jako jsou jednotky pro rekuperaci par, spotřebovávají energii, tak celkové energetické nároky na skladování jsou zanedbatelné. Nádrže na skladování methanolu vyžadují materiály a povlaky odolné proti korozi kvůli chemickým vlastnostem methanolu, ale pracují v podstatě za atmosférického tlaku, což snižuje provozní náklady na energii [50]. Provozní náklady souvisejí především s ochranou proti korozi a údržbou nádrží, což ročně představuje malý zlomek počátečních investičních nákladů. Analýza citlivosti ukázala, že systém skladování energie s methanolem vykazoval nižší variabilitu nákladů se změnami doby skladování ve srovnání se systémem skladování vodíku. To naznačuje stabilnější náklady na skladování methanolu v dlouhodobém horizontu [51].

U rozkladu methanolu na vodík jsou významným nákladem investiční náklady na reformer a případně na další nezbytné technologie, jako technologie na separaci, dočistění, kompresi atd. Nicméně v celé ekonomice rozkladu methanolu je nejvýznamnější náklad na samotný methanol. Cena methanolu se v EU pohybuje kolem 530 €/t a cena e-methanolu 1 400 €/t. Tyto ceny za methanol by znamenaly ceny 4,1 €/kg H₂, respektive 10,8 €/kg H₂. K tomu asi dalších 0,5 €/kg H₂ za energie, katalyzátory, údržbu atp.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.8 Ekologické aspekty

Skladování kapalného methanolu a proces jeho zpětné konverze má odlišné emisní profily od plynného vodíku, které je třeba zohlednit. Methanol skladovaný v nadzemních nádržích pracuje při okolním tlaku a teplotě, čímž se zcela eliminují emise související s kompresí. Přímé emise methanolových par z dobře udržovaných nádrží jsou minimální, pokud jsou na místě správná těsnění, plovoucí střechy a systémy pro rekuperaci par. Emise CO₂ z celého řetězce u methanolu vyrobeného recyklací CO₂ a použitím vodíku z obnovitelných zdrojů se odhadují na 0,48–9,2 g CO₂-ekv. na kWh (1,74–33,1 g CO₂-ekv./MJ respektive 0,277–5,3 kg CO₂-ekv./kg H₂) v závislosti na použitých konkrétních předpokladech. To je výrazně méně než u konvenčního benzínu, jehož referenční emise jsou 23,3 g CO₂-ekv. na kWh (83,8 g CO₂-ekv./MJ) [19]. Na druhou stranu horní hranice překračuje limit pro obnovitelné palivo, takže je potřeba zvolit podmínky minimalizující množství emisí.

Dopady skladování na životní prostředí z velké části vyplývají ze zdrojů elektřiny používaných k napájení skladovacích operací. Pokud jsou tyto operace napájeny elektřinou z obnovitelných zdrojů, jsou emise minimální ve srovnání s elektřinou ze sítě, kde je velké množství elektřiny z fosilních zdrojů. Ztráty methanolu jako unikající emise během skladování a přepravy jsou obecně nízké a přímé emise CO₂ ze samotného skladování v nádržích jsou zanedbatelné ve srovnání s jinými fázemi životního cyklu. Skladování methanolu v nádržích zahrnuje spotřebu energie především na rekuperaci par a monitorování stavu methanolu. Spotřeba elektřiny pro skladování je přibližně 0,0034 kW/kWh methanolu v malých objemech. U velkoobjemového skladování se očekává nižší spotřeba energie [52].

Podle stechiometrie se parní reformací methanolu (reakce 2) uvolní jeden mol CO₂ (44 g) na každý mol methanolu (32 g). Množství uvolněného CO₂ je tedy 1,375 kg CO₂/kg methanolu (11 kg CO₂/kg H₂). Kvůli tomu je potřeba k výrobě methanolu vždy využít CO₂ z atmosféry, aby byl celý cyklus CO₂ nulový.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.9 Strategická a bezpečnostní opatření

Správné skladování methanolu vyžaduje přísnou klasifikaci nebezpečí, technické zabezpečení, důkladné monitorování a osvědčené nouzové postupy ke zmírnění hořlavosti, toxicity a dopadu na životní prostředí.

Identifikace nebezpečí

Klasifikace (CLP Nařízení EC 1272/2008)

Methanol (CAS 67-56-1) je klasifikován jako hořlavá kapalina kategorie 2, akutní toxicita (orální/inhalační/kožní) kategorie 3 a toxicita pro specifické cílové orgány při jednorázové expozici kategorie 1 (způsobuje poškození orgánů). Signální slovo: Nebezpečí. Výstražné symboly nebezpečnosti: GHS02, GHS06, GHS08 [53].

Hodnocení NFPA 704

- Zdraví: 1 (dráždivý).
- Hořlavost: 3 (vznítí se téměř za všech okolních teplot).
- Nestabilita: 0 (normálně stabilní).
- Speciální: žádné [54].

Skladovací opatření

a. Návrh skladovacího systému

Nádrže a kontejnery: Používejte nádoby z uhlíkové oceli nebo nerezové oceli a HDPE s vnitřní plovoucí střešou a ochrannou vrstvou inertního plynu pro minimalizaci emisí par. Mezi nevhodné materiály pro nádoby na methanol patří zinek, hliník, hořčík a jeho slitiny, olovo, cín, titan, měkčené PVC, polystyren a polymethylmethakrylát [55].

Bezpečnostní požadavky na skladovací nádrže na methanol: Vzhledem k hořlavé povaze methanolu musí být skladovací nádrže obklopeny ochranným pláštěm a vybaveny protipožárním systémem na bázi pěny, například s oxidem uhličitým nebo suchými chemickými látkami [55].

Větrání: Methanol musí být skladován na dobře větraném místě, chráněném před přímým slunečním zářením a vlhkostí. Vzhledem k riziku požáru a výbuchu by měl být skladován odděleně od oxidačních činidel, jako jsou chloristany, oxid chromový, brom, chlornan sodný, dusičnany, chlor, peroxid vodíku atd. [55].

b. Provozní ochranná opatření

Spojování, uzemnění a elektrostatická kontrola: Spojeování pomáhá rozptýlovat statickou elektřinu generovanou během přenosu kapaliny vodivým nebo nevodivým materiálem. Praxe zahrnuje vytvoření spojení mezi uzemněným a neuzemněným objektem. Při plnění skladovacích nádob by měly být nádoba, čerpadlo a související plnicí zařízení spojeny a uzemněny. Plnicí potrubí nebo hadice by měly být vodivé a měly by být spojeny s plnicím systémem. Spojení by mělo být pomocí

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

holého kabelu o průměru alespoň 3,3 mm připojeného ke svorce s kalenými ocelovými hroty a šrouby nebo k pevné pružině [56].

Detekce plynu: Instalace detektorů methanolu v blízkosti míst náchylných k únikům, 0,3–0,6 m nad úrovní podlahy, kalibrované pro detekci 100–1 000 ppm [57].

Opatření pro recyklaci

Zachycení rozlitého materiálu pro recyklaci: Zachycení rozlitého nebo uniklého methanolu pomocí hrází či zachytných van; sbírání pomocí čerpadel odolných proti výbuchu; používání fluorouhlíkové pěny odolné vůči alkoholu k potlačení výparů a zachycení methanolu pro opětovné použití [58].

Opatření v případě úniku

Evakuace a omezení: Evakuace nebezpečné oblasti, zachycení unikající kapaliny do uzavíratelných nádob nebo před únikem postavení hráze pro pozdější likvidaci.

Splachování vodou: Rozlité kapaliny spláchnout velkým množstvím vody a zabránit jejich odtoku do vodních toků.

Zvládání malých úniků: V případě úniku přibližně do 25 l adsorbovat kapalinu pískem nebo vermikulitem, přesunout do vhodných nádob a zasažené místo důkladně omýt vodou.

Ochranné pomůcky: Používat ochranné pomůcky vhodné pro závažnost úniku; omezit přístup pouze na nezbytný personál.

Zvýšená ochrana: V případě potřeby používat pro zvýšení bezpečnosti kompletní ochranný oděv včetně samostatného dýchacího přístroje [55].

Opatření v případě požáru

a. Detekce a potlačení

Viditelnost plamene: Plameny methanolu jsou téměř neviditelné; požární zóny by měly být vybaveny infračervenými/termovizními kamerami pro detekci plamene [59].

Hasiva:

- *Malé požáry:* Suchý hasicí prostředek, CO₂ nebo pěna odolná vůči alkoholu (AR-AFFF).
- *Velké požáry nebo požáry nádrží:* Vodní sprcha/mlha k ochlazení nádob plus AR-AFFF [56].

Rozdělení na požární úseky: Mezi nádržemi používat protipožární bariéry; dálkově ovládané pneumaticky ovládané uzavírací ventily k izolaci úseků a minimalizace objemu.

b. Protokoly pro hašení požárů

Chlazení: Sousední nádrže nepřetržitě ochlazovat vodním postřikem až do doby, než je požár uhašen.

Větrání: Zabránění zachycování par; udržovat proudění vzduchu směrem od oblasti požáru.

Zvládání hoření: Pokud selže izolace, zajistit kontrolované hoření; zajistit dostatečný odstup a dálkové monitorování.

Odstranění následků požáru: Zachycení odtoku hasicí vody k úpravě, aby se zabránilo kontaminaci životního prostředí [56].

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.10 Legislativní omezení

Předpisy Evropské unie

Klasifikace a označování: Methanol je regulován nařízením (ES) č. 1272/2008 (nařízení CLP) pro klasifikaci, označování a balení, které řeší nebezpečí hořlavosti, toxicity a specifické účinky na zdraví [60].

Limity expozice na pracovišti: Členské státy EU stanovily orientační limity expozice na pracovišti pro methanолоvé páry, obvykle 200 ppm (260 mg/m³) jako 8 h expoziční limit, přičemž krátkodobé expoziční limity se v některých zemích pohybují kolem 1 000 ppm [53].

Normy pro skladování a bezpečnost: EU požaduje dodržování manuálů pro bezpečnou manipulaci a standardizované požadavky na skladovací kontejnery, větrání, požární prevenci a reakci na mimořádné události v souladu s nařízeními CLP a REACH [61, 62].

Předpisy Spojených států

Normy OSHA: Skladování methanolu v množství nad 4 536 kg (10 000 liber) spadá pod normu OSHA pro řízení bezpečnosti procesů pro kontrolu rizik při manipulaci s hořlavými kapalinami. OSHA také přísně reguluje množství skladovaného materiálu v interiéru a postupy požární bezpečnosti prostřednictvím norem, jako je 29 CFR 1910 část H (Nebezpečné materiály) a 1926.152 pro hořlavé kapaliny ve stavebnictví [63, 64].

Předpis NFPA 30: Tato norma poskytuje podrobná ochranná opatření pro skladování hořlavých a zápalných kapalin, včetně methanolu, a zahrnuje konstrukci nádrží, větrání, hašení požáru a oddělovací vzdálenosti [65].

Balení a doprava

Methanol musí být přepravován a skladován v uzavřených, označených nádobách, které splňují předpisy ADR/RID pro hořlavé kapaliny (UN 1230) a související pravidla pro balení, s ohledem na kompatibilitu, ochranu proti korozi a řádné odvětrávání.

Životní prostředí a povinnosti v oblasti reakce na mimořádné události

Skladovací místa musí mít opatření pro zamezení úniku, zabránit vniknutí methanolu do vodních toků nebo kanalizace a splňovat národní/místní environmentální směrnice pro uvolňování nebezpečných látek a nakládání s odpady [53].

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.11 Technická a technologická omezení

Skladování methanolu představuje specifický soubor technických a technologických výzev, které se zásadně liší od skladování plynného vodíku kvůli fyzikálním a chemickým vlastnostem methanolu jako kapalného paliva.

Kompatibilita materiálů a koroze

Methanol je korozivní pro mnoho materiálů, zejména pro uhlíkovou ocel, a to zejména v přítomnosti vody nebo anorganických solí. To vyžaduje použití specializovaných obložení nádrží nebo korozivzdorných materiálů, jako je nerezová ocel nebo potažená uhlíková ocel, aby se zabránilo degradaci skladovacích nádob a potrubí. Takové ochranné povlaky a materiály zvyšují složitost a náklady na infrastrukturu pro skladování methanolu [55, 66].

Problémy s hořlavostí a detekcí

Plameny methanolu jsou téměř neviditelné, s průhledným, nesvítivým modrým plamenem, což brání včasné detekci požáru pomocí konvenčních detektorů kouře nebo světelného plamene. To vyžaduje specializované detektory infračerveného spektrálního pásma ($\sim 4,3 \mu\text{m}$) a redundantní pole senzorů pro spolehlivou detekci požárů methanolu, což zvyšuje technologické nároky na bezpečnostní systémy. Standardní technologie detekce požáru jsou často nevhodné pro sklady methanolu [62].

Omezení skladovacích kontejnerů a manipulace

Velikost kontejneru a manipulace: Velké sudy (např. 200 l) jsou těžké (cca 130 kg při 80 % naplnění) a vyžadují mechanická manipulační zařízení (zvedáky, vysokozdvížné vozíky). Ruční manipulace je omezena na menší kontejnery, což ovlivňuje logistiku a provozní efektivitu [62].

Omezení stohování a hustoty: Skladovací prostory musí omezit výšku stohování a hustotu kontejnerů, aby byla zajištěna bezpečnost a zabránilo se poškození kontejnerů, což omezuje prostorovou efektivitu skladování methanolu [62].

Úvahy o tlaku a expanzi: Sudy se plní přibližně na 80 % kapacity, aby se umožnila objemová expanze kapalného methanolu, což vyžaduje pečlivé plánování prostoru a řízení zásob [62].

Inertizace a regulace par

Nádrže na skladování methanolu často vyžadují kontinuální inertizační systémy, které udržují dusíkovou nebo jinou inertní plynnou vrstvu, aby se minimalizoval obsah kyslíku a snížilo se riziko výbuchu. Tyto systémy musí být navrženy tak, aby se zabránilo vnikání kyslíku a zároveň se umožnila bezpečná manipulace s tlakem par, což představuje technické výzvy týkající se konstrukce nádrží, těsnění a monitorovacích systémů [12, 67].

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Integrace tepelných a bezpečnostních systémů

Skladování methanolu nevyhnutelně zahrnuje komplexní integraci systémů pro hašení požáru (pěna odolná vůči alkoholu, jemná vodní mlha), detekci par a odvodnění do bezpečných prostor. Zajištění spolehlivého fungování za nouzových podmínek je náročné, zejména s ohledem na těkavost a toxicitu methanolu [55, 62].

Prostorová efektivita a inovativní řešení

Kapalné skupenství methanolu za okolních podmínek usnadňuje skladování, ale methanol má nižší energetickou hustotu než konvenční paliva (~18,2 MJ/l). To vyžaduje větší objemy nádrží nebo inovativní konstrukce skladování. Byly vyvinuty technologie, jako jsou sendvičové panely z oceli, polymeru a oceli pro stěny nádrží (Superstorage), které efektivně zvyšují objem nádrží a zároveň poskytují chemickou a požární odolnost [68].

Tabulka 9.5 ukazuje shrnutí klíčových technických omezení pro skladování methanolu.

TABULKA 9.5: KLÍČOVÁ TECHNICKÁ OMEZENÍ PRO SKLADOVÁNÍ METHANOLU.

Aspekt omezení	Detaily a dopad
Koroze materiálu	Vyžaduje speciální nátěry a nádrže z nerezové oceli, zvyšuje náklady
Detekce požáru	Neviditelné plameny vyžadují pokročilé infračervené senzory
Manipulace s kontejnery	Velké kontejnery vyžadují mechanickou manipulaci, což omezuje manuální operace
Stohování a hustota	Omezení uspořádání úložiště omezují využití prostoru
Řízení par	Nezbytné systémy kontinuální inertizace k prevenci rizika výbuchu
Integrace protipožární ochrany	Komplexní systémy potřebné pro efektivní reakci na požár
Hustota energie	Nižší energetická hustota než topný olej vyžaduje větší skladovací objem nebo inovaci

9.11.1 Normy a technická doporučení

• Mezinárodní normy

ISO 6583:2024 – Metanol jako lodní palivo – Obecné požadavky a specifikace pro methanol.

ASTM D1152-24 – Standardní specifikace pro methanol – požadavky na čistotu 99,85 %.

ASTM E346-08 – Standardní zkušební metoda pro analýzu methanolu – Chemické a fyzikální zkušební postupy.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

NFPA 30 – Předpis pro hořlavé a zápalné kapaliny – Požadavky na skladování, manipulaci a požární ochranu pro hořlavé kapaliny třídy IB.

API-650 – Svařované nádrže pro skladování ropy – Konstrukční norma pro atmosférické skladovací nádrže.

API RP 1627 – Skladování a manipulace se směsmi benzinu a methanolu v distribučních terminálech a čerpacích stanicích.

UL 142 – Nadzemní nádrže na hořlavé kapaliny – norma pro konstrukci a zkoušení nádrží.

UL 2085 – Chráněné nadzemní nádrže pro hořlavé a zápalné kapaliny – Požadavky na požárně odolné nádrže.

• **Evropské normy**

ČSN EN 1127-1 – Výbušná prostředí – Prevence a ochrana proti výbuchu – Část 1: Základní koncepce a metodika (platí pro methanолоvé páry).

ČSN EN 12845 – Stabilní hasicí zařízení – Sprinklerová zařízení – Navrhování, instalace a údržba (pro sklady metanolu).

ČSN EN ISO 4126-1 – Bezpečnostní pojistná zařízení proti nadměrnému tlaku – Část 1: Pojistné ventily (vyžadované pro nádoby na skladování metanolu).

ČSN EN IEC 60079-10-1 – Výbušné atmosféry – Část 10-1: Určování nebezpečných prostorů – Výbušné plynné atmosféry (klasifikace par metanolu).

• **Požární bezpečnost a stavební normy**

ČSN EN 73 0802 – Požární bezpečnost budov – Nevýrobní budovy (pro sklady metanolu).

ČSN EN 73 0804 – Požární bezpečnost budov – Výrobní zařízení (pro prostory manipulující s methanolem).

ČSN EN 73 0873 – Požární bezpečnost staveb. Zásobování požární vodou (pěnové systémy odolné vůči alkoholu pro methanol).

• **Průmyslové normy**

IMPCA Reference Specifications – Normy kvality pro výrobu a manipulaci s methanolem vydané Mezinárodní asociací výrobců a spotřebitelů methanolu.

Předpis IGF – Mezinárodní bezpečnostní předpis pro lodě používající plyn nebo jiná paliva s nízkým bodem vzplanutí (lodní aplikace s methanolem).

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

9.12 Shrnutí

Methanol je vysoce účinný nosič vodíku díky svému vysokému obsahu vodíku (12,5 hm.%) a vysoké objemové hustotě ($\sim 99 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$) ve srovnání se stlačeným nebo kapalným vodíkem. Lze jej skladovat a přepravovat v kapalném stavu při okolní teplotě a tlaku, čímž se zjednodušují podmínky pro infrastrukturu a zjednodušuje se logistika. Stabilní kapalná forma methanolu v širokém teplotním rozsahu je vhodná pro dlouhodobé a sezónní skladování vodíku.

Vodík lze efektivně získat z methanolu katalytickou parní reformací při středních teplotách (150–350 °C) s účinností konverze nad 95 %. Katalyzátory na bázi mědi (zejména Cu/ZnO/Al₂O₃) představují nejběžnější a nejúčinnější katalytické materiály, které zvyšují selektivitu a snižují nečistoty oxidu uhelnatého, což je pro využití v palivových článcích zásadní. Alternativní metody reformování, jako je parciální oxidace a oxidační parní reformace methanolu, nabízejí různé kompromisy ve výtěžku vodíku a provozních nákladech.

Technologie skladování zahrnuje atmosférické nádrže, které jsou použitelné pro širokou škálu objemů od malých až po velké nádrže pro národní úroveň. Infrastruktura skladování methanolu a logistika jsou technologicky vyspělé, s dobře zavedenými bezpečnostními protokoly a systémy pro řízení par, včetně manipulace s bezvodým methanolem i vodným roztokem methanolu. Toxicita a hořlavost methanolu vyžadují pečlivě navržené zabezpečení a kompatibilitu materiálů.

Z ekonomického hlediska nabízí methanol cenové výhody pro skladování vodíku díky nižším potřebám na vybudování infrastruktury ve srovnání se skladováním plynného nebo kapalného vodíku a jeho kompatibilitě se stávajícími druhy dopravy, jako je lodní, železniční, potrubní a silniční přeprava. Výrobní náklady a investice do reformingových systémů se liší, ale v případě větších objemů jsou kompenzovány výhodami methanolu v oblasti skladovací hustoty a snadné manipulace.

Stručně řečeno, methanol představuje komerčně vyspělé a škálovatelné řešení s prokázanou technologickou připraveností pro skladování methanolu a uvolňování vodíku. Jeho využití sahá od malých až po velké systémy a podporuje udržitelné zavádění vodíku a cíle energetické transformace.

Z uvedených charakteristik vyplývá, že methanol jako nosič vodíku kombinuje vysokou skladovací hustotu s technologickou vyspělostí manipulace, skladování i následného získávání vodíku. Současně však jeho praktické nasazení vyžaduje zohlednění celé řady technických, bezpečnostních a provozních aspektů spojených s reformingem a řízením rizik kapalného paliva. Pro komplexní a vyvážené posouzení této technologie je proto vhodné shrnout její klíčové přínosy a omezení v konfrontaci s externími faktory, které mohou ovlivnit její další rozvoj a uplatnění v energetických systémech. Následující SWOT analýza (Obrázek 9.3) poskytuje strukturovaný přehled těchto aspektů a vytváří rámec pro objektivní hodnocení role methanolu v koncepci ukládání a využití vodíku.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Vysoká hustota: V přepočtu asi 99 kg H₂/m³. Manipulace za okolních podmínek: Methanol je kapalina za běžných podmínek. Chemická stabilita: Methanol je za běžných podmínek stabilní. Technologická připravenost: TRL 9. Vysoké využití skladovaného množství: Nezůstávají zbytky methanolu v zásobnících.	Složitost řetězce: Výroba a rozklad methanolu. Bezpečnostní rizika: Hořlavá a jedovatá kapalina, výbušné směsi se vzduchem (6–36,5 obj. %), nutnost přísných bezpečnostních opatření. Technologická připravenost: TRL 6–8 pro rozklad methanolu.
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Dekarbonizace energetiky a dopravy: Pokud splní všechny podmínky EU pro RFNBO. Rozvoj P2G technologií: Využití přebytků OZE, stabilizace sítě a uskladnění energie. Využití existujících řetězců: Využití methanolu a infrastruktury, které se již nyní využívají.	Konkurence jiných nosičů vodíku: Amoniak, kapalný vodík, LOHC... Proměnlivost cen elektřiny: Náklady na výrobu obnovitelného vodíku jsou závislé na ceně obnovitelné energie. Dostupnost energie: Nízké využití elektrolyzéru v ČR. Nemožnost výroby methanolu z obnovitelného vodíku: Při plnění legislativních podmínek pro RFNBO bude komplikované nebo nemožné navázat výrobu methanolu na obnovitelný vodík.

OBRÁZEK 9.3: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ METHANOLU JAKO NOSIČE VODÍKU.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Použité zkratky

Zkratka	Název
ADR	Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí
API	Standard Amerického ropného institutu
AR-AFFF	Vodní pěna tvořící film odolná vůči alkoholu
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
CFR	Kodex federálních předpisů
CLP	Klasifikace, označování a balení chemických látek a směsí
ČR	Česká republika
ČSN	Česká technická norma
ČSN EN	Česká technická norma, identická (přejímá) s Evropskou normou (EN)
ČSN ISO	Česká technická norma, identická (přejímá) s mezinárodní normou Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO)
EC	Evropské spoločenství
EU	Evropská unie
FAME	Methylestery mastných kyselin
GEM	Benzín/ethanol/methanol
HDPE	Polyetylén s vysokou hustotou
HT-PEM	Vysokoteplotní protonově výměnná membrána
IEC	Mezinárodní elektrotechnické normy
IGF	Mezinárodní bezpečnostní předpis pro lodě používající plyny nebo jiná paliva s nízkým bodem vzplanutí
IMPCA	Mezinárodní asociace výrobců a spotřebitelů methanolu
MTBE	Methyl-terc-butylether
NFPA	Národní asociace pro ochranu před požáry
OSHA	Správa bezpečnosti a ochrany zdraví při práci
OSRM	Oxidační parní reformace methanolu
POM	Parciální oxidace methanolu
PVC	Polyvinylchlorid
REACH	Nařízení EU pro chemické látky
RID	Mezinárodní železniční přeprava nebezpečných věcí
SRM	Parní reformace methanolu
TLV	Prahová limitní hodnota
TRL	Úroveň technologické připravenosti
UL	Bezpečnostní norma pro ocelové nadzemní nádrže určené k ukládání hořlavých kapalin
UN	Číslo OSN

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] Plass, L., et al., Methanol as a Hydrogen and Energy Carrier, in Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future: Asinger's Vision Today, M. Bertau, et al., Editors. 2014, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 619-655.
- [2] Pawelczyk, E., et al. Recent Progress on Hydrogen Storage and Production Using Chemical Hydrogen Carriers. *Energies*, 2022. 15, DOI: 10.3390/en15144964.
- [3] Concepcion, J.J., R.N. Sampaio, and G.J. Meyer, Catalytic Reduction of Carbon Monoxide to Liquid Fuels with Recyclable Hydride Donors. *ACS Catalysis*, 2024. 14(22): p. 16562-16569.
- [4] Papadias, D.D., J.-K. Peng, and R.K. Ahluwalia, Hydrogen carriers: Production, transmission, decomposition, and storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021. 46(47): p. 24169-24189.
- [5] ICF. How e-methanol can enable the hydrogen economy while adding value to captured carbon. 2023 [cited 2025; Available from: <https://www.icf.com/insights/energy/e-methanol-enable-hydrogen-economy-carbon-capture>].
- [6] Yu, K.M.K., et al., Non-syngas direct steam reforming of methanol to hydrogen and carbon dioxide at low temperature. *Nature Communications*, 2012. 3(1): p. 1230.
- [7] Harkou, E., et al., Advances in catalyst and reactor design for methanol steam reforming and PEMFC applications. *Chemical Science*, 2025. 16(9): p. 3810-3831.
- [8] Rostami, M., et al., A review study on methanol steam reforming catalysts: Evaluation of the catalytic performance, characterizations, and operational parameters. *AIP Advances*, 2023. 13(3).
- [9] Yang, M., S. Li, and G. Chen, High-temperature steam reforming of methanol over ZnO–Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 101(3): p. 409-416.
- [10] Gate-Energy. Methanol In Produced Water Discharge. 2012 [cited 2025; Available from: <https://www.gate.energy/the-brainery/gat2004-gkp-2012-03/methanol-in-produced-water-discharge#:~:text=Methanol%20Degradation&text=The%20instantaneous%20degradation%20rate%20of,and%20with%20sufficient%20residence%20time>].
- [11] Methanol-Institute, Atmospheric Above Ground Tank Storage of Methanol. 2016.
- [12] Methanol-Institute, methanol safe handling manual - 5th Edition. 2020.
- [13] EuroTankWorks. Vertical Steel Tank Vol. 50000 CBM (AST-50000). [cited 2025; Available from: <https://eurotankworks.com/storage-tanks/vertical-storage-tanks/vertical-tank-vol-50000/#:~:text=AST%2D50000%20Bottom,%20low%20alloy%20/%20stainless%20steel>].
- [14] European-Energy. Kassø e-methanol facility officially inaugurated. 2025 [cited 2025; Available from: <https://europeanenergy.com/2025/05/13/kasso-e-methanol-facility-officially-inaugurated/>].

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [15] Collins, G. LEGO, Maersk and Novo: An E-Methanol Revolution in Logistics. 2025 [cited 2025; Available from: <https://supplychaindigital.com/sustainability/why-lego-maersk-novo-nordisk-are-investing-in-e-methanol>].
- [16] BIS-Research. Europe Methanol Production, Storage, and Transportation Market Overview. [cited 2025; Available from: <https://bisresearch.com/industry-report/europe-methanol-production-storage-and-transportation-market.html>].
- [17] Ogden, J.M., REVIEW OF SMALL STATIONARY REFORMERS FOR HYDROGEN PRODUCTION. 2002.
- [18] Stratelligence, Comparison of hydrogen carriers: Multi-criteria analysis of supply chains in the Netherlands 2024.
- [19] IRENA, Innovation Outlook: Renewable Methanol, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2021, IRENA.
- [20] Dräger, Methanol in the hydrogen economy – energy source with challenging risks.
- [21] Energy-Steel. Design Storage Tank: API 650 vs API 620 vs EN 14015. 2024 [cited 2025; Available from: <https://energy-steel.com/design-storage-tank-api-650-vs-api-620-vs-en-14015/>].
- [22] BSI, BS EN 12493:2020 - LPG equipment and accessories. Welded steel pressure vessels for LPG road tankers. Design and manufacture. 2020.
- [23] Savannah-Tank. What Is an Atmospheric Storage Tank? [cited 2025; Available from: <https://savannahtank.com/what-is-an-atmospheric-storage-tank/#:~:text=An%20atmospheric%20tank%20is%20a%20tank%20manufactured,with%20vents%20that%20prevent%20storage%20pressure%20changes>].
- [24] TankSmart, Tanks: Double-Walled with Manual Monitoring.
- [25] NFPA 30 - Underground Tank Installation - Chapter 4 Tank Storage.
- [26] Tyrussum. Methanol Storage. 2011 [cited 2025; Available from: <https://abovegroundfuelstoragetanks.com/2011/06/06/methanol-storage/>].
- [27] PetroSkills. A Simple Model for Estimation of Methanol Loss to Vapor Phase. 2011 [cited 2025; Available from: <https://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/2011/08/a-simple-model-for-estimation-of-methanol-loss-to-vapor-phase/>].
- [28] Mohammed Abbas, A.H., et al., Hydrogen generation using methanol steam reforming – catalysts, reactors, and thermo-chemical recuperation. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024. 191: p. 114147.
- [29] B. S., T. and R. Asapu, State of the Art of Methanol Reforming for Hydrogen Generation. ChemBioEng Reviews, 2024. 11(3): p. 543-554.

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [30] Usman, M. and T. Yamada, Methanol Reforming for Hydrogen Production: Advances in Catalysts, Nanomaterials, Reactor Design, and Fuel Cell Integration. ACS Engineering Au, 2025. 5(4): p. 314-346.
- [31] Garcia, G., et al., A comprehensive review of hydrogen production from methanol thermochemical conversion for sustainability. Energy, 2021. 217: p. 119384.
- [32] Zhang, M., et al., Recent Advances in Methanol Steam Reforming Catalysts for Hydrogen Production. Catalysts, 2025. 15(1): p. 36.
- [33] Methanol-Institute, Methanol Fuel Cells: Powering the Future. 2020.
- [34] SMM. [SMM Analysis] Learning about Methanol-Hydrogen EVs from Geely Remote. [cited 2025; Available from: <https://www.metal.com/en/newscontent/103305483>].
- [35] Kuokkanen, E., Design of a methanol fuel cell-based power system onboard a small vessel. 2022.
- [36] IEA-AMF. Methanol. [cited 2025; Available from: https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/methanol].
- [37] Tunér, M., P. Aakko-Saksa, and P. Molander, SUMMETH—sustainable marine methanol deliverable D3. 1 Engine technology, research, and development for methanol in internal combustion engines. Final Report, 2018.
- [38] Hassan, Q.H. and H. Al-Abboodi, Experimental investigation of the impact of methanol-diesel blends on diesel engine emissions and performance. Combustion Engines, 2025. 201(2): p. 150-157.
- [39] Everllence. Car Carriers Add Methanol GenSets. 2023 [cited 2025; Available from: <https://www.man-es.com/company/press-releases/press-details/2023/09/28/car-carriers-add-methanol-gensets>].
- [40] IRCLASS, GUIDELINES ON METHANOL FUELED VESSELS. 2025.
- [41] CHARVÁT-Pacovské-strojírny. Technological components, distillery, tanks, boilers... [cited 2025; Available from: <https://www.pacovske.cz/en/other-production-options/>].
- [42] Envites. Reactors and storage tanks. [cited 2025; Available from: <https://envites.cz/en/reactors-and-storage-tanks>].
- [43] MERO. Central oil tank farm. [cited 2025; Available from: <https://mero.cz/en/operation/central-oil-tank-farm/>].
- [44] SCHP-ČR. ČESKÁ RAFINÉRSKÁ, a.s. (2007). [cited 2025; Available from: <https://www.schp.cz/info/ceska-rafinerska-a-s-2007->].
- [45] Orlen-Unipetrol. Orlen-Unipetrol. 2025 [cited 2025; Available from: <https://www.orlenunipetrol.cz/cs/Stranky/default.aspx>].

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [46] Hutní-montáže. Chemical and petrochemical industry. [cited 2025; Available from: <https://www.hutni-montaze.cz/chemical-and-petrochemical-industry>.]
- [47] Shi, L., et al., Energy optimization and economic study of an energy storage system based on a carbon dioxide-to-methanol process. Journal of Energy Storage, 2023. 62: p. 106846.
- [48] EASE, Power to Methanol/Power to Gasoline – Methanol/Gasoline Synthesis from H₂ and CO₂ by Using Water Electrolysis and Post-Combustion Capture. 2021.
- [49] Brown, T. and J. Hampp, Ultra-long-duration energy storage anywhere: methanol with carbon cycling. 2023.
- [50] Al-Breiki, M. and Y. Bicer, Overall Comparison of Energy Carriers, in Sustainable Energy Carriers for Energy Storage and Transport: Exploring Advanced Solutions for a Green Future. 2025, Springer Nature Switzerland: Cham. p. 139-226.
- [51] Park, S., J. Park, and I. Lee, Comparative analysis of hydrogen and methanol energy storage systems for large-scale applications: Thermodynamic and economic perspectives. International Journal of Hydrogen Energy, 2025. 119: p. 467-481.
- [52] IFP-ENERGIESnouvelles, Life cycle assessment of e-/bio- methanol and e-/grey-/blue- ammonia for maritime transport. 2025.
- [53] Labkem. UN1230 Methanol AGR, ACS, ISO, Ph. Eur. - Safety Data Sheet. 2022 [cited 2025; Available from: https://labbox.es/wp-content/uploads/FDS/SDS_EN_10328.pdf.]
- [54] CAMEO-Chemicals. METHANOL. [cited 2025; Available from: <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/3874>.]
- [55] IPCS-INCHEM. IPCS INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY - Health and Safety Guide No. 105. [cited 2025; Available from: <https://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/v105hsg.htm>.]
- [56] Methanol-Institute. METHANOL RAILCAR AND TANKER TRUCK ACCIDENT RESPONSE. 2018 [cited 2025; Available from: <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2018/03/railcarandtankertruckresponse.pdf>.]
- [57] ZERO-Instrument. Installation Guidelines for Methanol Gas Detectors. [cited 2025; Available from: <https://zeroinstrument.com/installation-guidelines-for-methanol-gas-detectors/>.]
- [58] Vikaspedia, Methanol (Methyl Alcohol) – First Aid and Emergency Response.
- [59] Methanex. Methanol - Safety Data Sheet. 2018 [cited 2025; Available from: [https://www.methanex.com/sites/default/files/safety/SDS-2014/Methanol\(67-56-1\)_BZ_EN%20November%202018.pdf](https://www.methanex.com/sites/default/files/safety/SDS-2014/Methanol(67-56-1)_BZ_EN%20November%202018.pdf).]
- [60] European-Agency-for-Safety-and-Health-at-Work. Regulation (EC) No 1272/2008 - classification, labelling and packaging of substances and mixtures (CLP). 2024 [cited 2025;

Methanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Available from: <https://osha.europa.eu/en/legislation/directives/regulation-ec-no-1272-2008-classification-labelling-and-packaging-of-substances-and-mixtures>.

- [61] Methanol-Institute, methanol safe handling manual - health and safety module. 2017.
- [62] Methanol-Institute, Methanol Drum Transport, Handling & Storage
- [63] CFR. § 1910.119 Process safety management of highly hazardous chemicals. 2025 [cited 2025; Available from: <https://www.ecfr.gov/current/title-29/subtitle-B/chapter-XVII/part-1910/subpart-H/section-1910.119>].
- [64] OSHA. Process Safety Management. [cited 2025; Available from: <https://www.osha.gov/process-safety-management/sbrefa#:~:text=As%20a%20result%2C%20OSHA%20developed,Trade%20Secrets>].
- [65] NFPA. NFPA 30 - Flammable and Combustible Liquids Code. 2024 [cited 2025; Available from: <https://www.nfpa.org/codes-and-standards/nfpa-30-standard-development/30>].
- [66] Yildirim, O. Methanol Safety: How to Carry Methanol in Cargo Tanks. [cited 2025; Available from: <https://www.adv-polymer.com/blog/methanol-safety-cargo-tanks>].
- [67] CESNI, Final draft requirements for methanol storage. 2022.
- [68] DRYDOCK. Methanol space challenge finds Superstorage solution. 2024 [cited 2025; Available from: <https://drydockmagazine.com/methanol-space-challenge-finds-superstorage-solution/>].

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10 Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

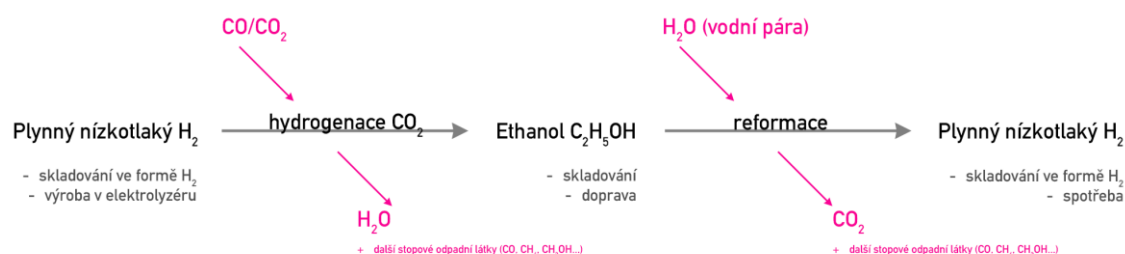
Michal Malý, Ľubomír Krajňák, Naďa Tylová, Jan Válek,

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta dopravní, Katedra dopravních prostředků, Konviktská 20, 110 00 Praha 1

10.1 Obecné informace

10.1.1 Úvod do problematiky

Ethanol je chemická látka, která je v průmyslové výrobě běžně používána, dopravována, skladována a využívána jako palivo (Gasparetto & Salau, 2024). Zároveň může být vyráběn ze zeleného vodíku (parní/autotermní reformací), který je sám o sobě technologicky náročnější skladovat či dopravovat. Takto vyrobený ethanol potom může být zpětně reformován na plynou formu H_2 – a tu dále využívat (Flach, Lieberz, Bolla, & Geller, 2024; Braga, dos Santos, Bueno, & Damyanova, 2016). Je vize využívat tyto procesy v řetězci využití vodíku, právě pro možnost snadné manipulace a skladování (Mevawala, a další, 2023). Výroba kapalných uhlovodíků z H_2 je zároveň podstatou výroby syntetických paliv pro spalovací motory v dopravních prostředcích, kde není možné využít baterie (typicky dopravní letadla). (Marszałek & Kamiński, 2009)



OBRAZEK 10.1: ZJEDNODUŠENÉ SCHÉMA REFORMACE H_2 NA C_2H_5OH A NAOPAK. V KAŽDÉ FÁZI JE TŘEBA VYČISTIT VYROBENÝ PRODUKT (ETHANOL/VODÍK). CHEMICKÉ REAKCE PROBÍHAJÍ ZA RELATIVNĚ VYSOKÝCH TEPLOT/TLAKŮ A V PŘÍTOMNOSTI KATALYZÁTORŮ.

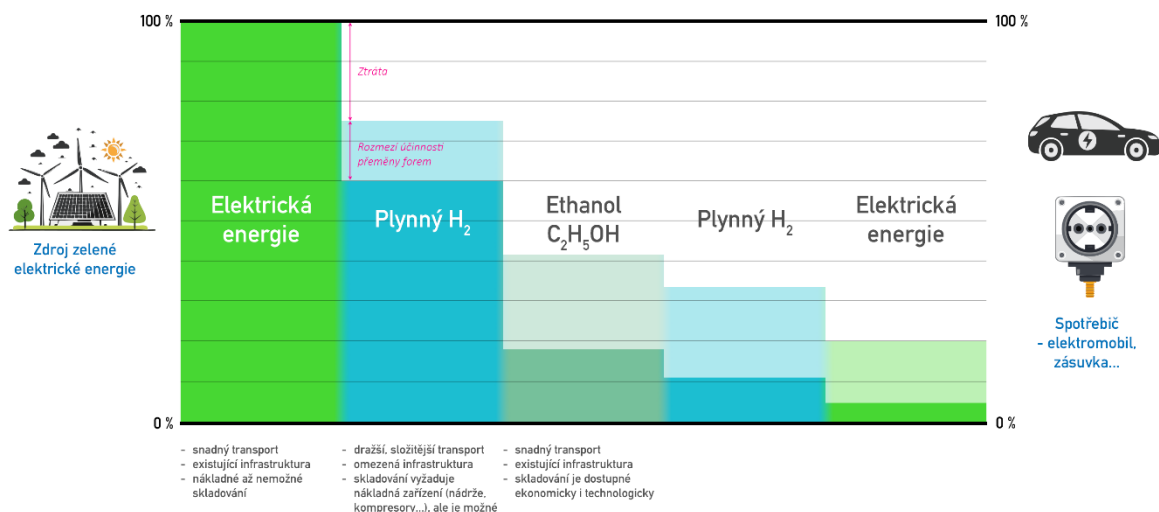
Negativem tohoto řetězce (Obrázek 10.1) je nízká efektivita jednotlivých přeměn a nižší technologická připravenost některých procesů (TRL¹ 4–5). Pro posouzení vhodnosti využití vodíku vázaného v ethanolu je vždy třeba uvažovat ztráty způsobené při syntéze ethanolu z H_2 a CO_2 . Účinnost tohoto procesu (Obrázek 10.2) je přibližně 30–55 %, což představuje ztráty 45–70 % (European Commission, 2018).

¹ Technology Readiness Level. Rozsah od 1 (známost principů jevu, základní výzkum) po 9 (ověřeno v provozu).

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Následně při zpětném získávání H_2 z ethanolu účinnost činí přibližně 60–80 %, a ztráty tak 20–40 %. Existují specifické aplikace, kdy i přes celkovou účinnost pod 20 procent může jít o atraktivní formu, např. pro dlouhodobé velkoobjemové skladování. Tady jsou nevýhody nižší účinnosti vyváženy technologickými benefity snazšího, levnějšího a bezpečnějšího skladování a manipulace.

Obecně, přestože je využití ethanolu jako formy lákavé pro jeho snadnou manipulaci, procesy reformace jsou natolik technologicky náročné a na nízkém stupni TRL, že jde spíše o proof-of-concept nebo úvahy nad teoretickým využitím v budoucnosti. Ve střednědobém horizontu pěti let je velmi nepravděpodobné, že by bylo možné masové průmyslové nasazení technologie.



OBRÁZEK 10.2: SCHÉMA ÚČINNOSTI PŘEMĚNY ELEKTRICKÁ ENERGIE – H_2 – ETHANOL – H_2 – ELEKTRICKÁ ENERGIE.
ZDROJ OBRÁZKU: AUTOŘI TEXTU.

Ethanol

Ethanol nebo ethylalkohol (chemický vzorec C_2H_5OH), je organická kapalina obsahující šest atomů vodíku v molekule, které jsou potenciálně využitelné pro výrobu molekulárního vodíku (H_2) pomocí reformace. Tato forma skladování vodíku spadá do kategorie chemicky vázaného vodíku v kapalném organickém nosiči (v širším smyslu LOHC²).

Základní fyzikální a chemické vlastnosti:

- Kapalina, bod varu 78,3 °C při normálním tlaku 1 013 hPa;
- mísitelný s vodou, relativně snadno oddělitelný do koncentrace cca 95 % C_2H_5OH ;
- vysoká hustota energie na objem ve srovnání s vodíkem:

² Liquid organic hydrogen carrier

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

- ethanol: cca 5,9 kWh/l³,
- kryogenní vodík: 2,3 kWh/l,
- vodík při 700 bar: 1,4 kWh/l,
- vodík při atmosférickém tlaku: 0,003 kWh/l,
- chemicky stabilní;
- hořlavý;
 - teplota samovznícení 455 °C při 1 013 hPa,
 - bod vzplanutí 9,7 °C při 1 013 hPa,
 - dolní mezní hodnota výbušnosti je 2,5 obj.% (LEL),
 - horní mezní hodnota výbušnosti je 13,5 obj.% (UEL) (Chemos GmbH & Co. KG, 2023; Yang, a další, 2020).

Význam ethanolu v energetice

Ethanol může plnit dvojí roli:

1. Palivo nebo přímý nosič energie (typicky spalování v zážehovém motoru, experimentálně/vývojově palivové články s interní reformací),
2. Forma uložení vodíku – ethanol je reformován na vodík pomocí parního nebo autotermního reformingu.

Využití ethanolu jako zásobníku vodíku je teoreticky perspektivní v situacích, kdy je potřeba levně, bezpečně a jednoduše skladovat větší množství vodíku bez použití vysokotlakých nebo kryogenních systémů.

Výhody ethanolu oproti H₂

- Snadné skladování a manipulace;
 - Kapalina za běžného tlaku a teploty,
 - Dobře zavedená logistika a technologie pro manipulaci a skladování.
- Vysoká energetická hustota;
- Reformace zpět na H₂ možná přímo v místě potřeby H₂.

Nevýhody ethanolu proti H₂

- Přidání přeměny H₂ → ethanol → H₂ dochází k významným ztrátám energie;
- Reformace produkuje CO₂, a proto je vhodné využít CCS nebo CCU⁴.

Množství vodíku uložitelné v ethanolu

Molární hmotnosti [g/mol] jednotlivých prvků C₂H₅OH: C = 12,011; H = 1,008; O = 15,999.

³ platí pro přímé tepelné využití ethanolu. Pokud uvažujeme reformaci na H₂ a jeho následné využití, hustota energie je nižší.

⁴ Carbon Capture and Storage, Carbon Capture and Utilization

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Tzn. pro sloučeninu ethanolu [g/mol] – C: $2 \times 12,011 = 24,022$; H: $6 \times 1,008 = 6,048$; O: $1 \times 15,999 = 15,999$; **celkem = 46,069 g/mol.**

Hmotnostní podíl vodíku v molekule ethanolu je tedy přibližně 13,13 %.

Tradiční způsoby výroby ethanolu

- **Fermentace biomasy (bioethanol)** (Aden, a další, 2002)
 - Přeměna monosacharidů (příklad: glukóza) na ethanol a CO₂ využitím kvasinek (*Saccharomyces cerevisiae*)



- **Hydratace ethylenu** (The Essential Chemical Industry (ECI), 2016)
 - Syntetická výroba ethanolu z ethylenu adicí vody
 - Reakce probíhá při vysokých teplotách a tlaku

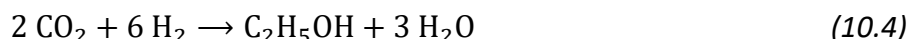


Princip získání ethanolu z vodíku

- **Katalytická hydrogenace CO** (de Medeiros, Noorman, Maciel Filho, & Posada, 2020)
 - Za přítomnosti katalyzátorů, jakými jsou Rh, Co, Cu nebo ZnO, dochází k selektivní syntéze z výchozí směsi synplynu (směs CO + H₂).
 - Reakce probíhá při teplotě 200–300 °C a tlaku 50–100 bar:



- **Hydrogenace CO₂** (Du, a další, 2024)
 - Probíhá za přítomnosti katalyzátorů (Cu-Zn či Ru).
 - Jedná se o reakci vodíku s oxidem uhličitým za vzniku ethanolu a vody:



Díky chemické přeměně do podoby kapalného paliva se vodík „chemicky uloží“. Vzniklý ethanol je jako kapalina stabilní, přepravitelný a snadno skladovatelný.

TRL procesu je přibližně 4–5, a protože neexistuje zařízení, které by dokázalo v relevantním průmyslovém měřítku tento proces provádět, nelze přesně určit účinnosti ani náklady na pořízení a provoz takového zařízení. Na základě laboratorních testů s menšími reaktory se očekává účinnost v rozsahu 30–55 %.

10.1.2 Vhodnost pro časový horizont skladování

Ethanol představuje atraktivní možnost pro skladování vodíku díky své stabilní kapalné formě a relativně nízkým nárokům na speciální podmínky uskladnění. Při dodržování platných standardů je možné ethanol skladovat v různých objemech i řádově roky. Největším limitem skladování vodíku ve formě ethanolu je nízká energetická účinnost přeměn, ne technologie skladování a manipulace s ethanolem.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Krátkodobé skladování (dny až týdny) nevyžaduje zvláštní opatření, stačí standardní skladovací nádrže pro hořlavé kapaliny (ocelové, hliníkové nebo plastové IBC kontejnery). Při správném utěsnění sice dochází jen k zanedbatelné ztrátě odparem, ale nedochází k významnému poklesu kvality. Jelikož je skladovací doba krátká, předpokládáme, že v takovém časovém horizontu je ethanol vhodným nosičem vodíku.

Sezónní skladování (měsíce) vyžaduje důslednější ochranu před vzdušnou vlhkostí, přímým slunečním zářením a působením vyšších teplot, ale je také technologicky jednoduše zajistitelné (zejména ve srovnání s plynnou/kryogenní formou H_2). Teoreticky se tak nabízí ukládání energie v sezónních cyklech v průběhu roku. Prakticky je opět problémem nízká účinnost přeměn. Technicky je tedy sezónní skladování vhodné, ale energeticky více problematické.

Dlouhodobé skladování vyžaduje průmyslové řešení se zamezením absorpce vzdušné vlhkosti a plněním prázdného místa v nádrži dusíkem či jiným inertním médiem. Může dojít k postupnému zhoršení čistoty (např. absorpce vody, kontaminace), případně ve vzácných případech i k mírným chemickým změnám při nevhodných skladovacích podmínkách (oxidace na acetaldehyd, tvorba kyseliny octové). Je třeba provádět pravidelnou kontrolu stavu uskladněného ethanolu. I v tomto případě je dlouhodobé skladování technicky možné, ale systémově nevhodné.

10.1.3 Vhodnost úrovně řešení

Ethanol (nejen jako kapalný nosič vodíku) nabízí velkou flexibilitu použití na různých úrovních energetických a dopravních systémů. Díky snadné manipulaci, existující infrastruktuře a možnosti lokální výroby a reformace je vhodný pro široké spektrum aplikací – od malých izolovaných systémů až po národní a nadnárodní logistiku.

Největším benefitem je možnost využívat stávajících technologií skladování a dopravy a zároveň relativně jednoduché a levné dlouhodobé uchování vodíku ve formě ethanolu. Nízká účinnost reformování znevýhodňuje využití ethanolu, avšak tyto ztráty se dokážou kompenzovat technologickými benefity, jakými jsou vysoká bezpečnost, snadná manipulace, nebo nižší nároky na skladovací podmínky, ve srovnání s plynným nebo kryogenním vodíkem.

10.1.4 Úroveň technologické připravenosti

Skladování a manipulace s ethanolem probíhá v průmyslovém měřítku více než 100 let a spadají pod TRL 9. Skladování je technicky i legislativně snazší než budování zásobníků na vodík. Pro ukládání ethanolu je možné v menším objemu použít běžně dostupné zásobníky s potřebnými certifikacemi, pro dopravu je možné využít běžnou cisternovou dopravu a standardní manipulační techniku (čerpadla, IBC kontejnery, cisterny a cisternové kontejnery). Snadná manipulace s ethanolem v menších objemech teoreticky umožňuje bezproblémovou logistiku pro menší spotřebitele a regionální/lokální zásobování.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.2 Popis způsobu skladování

Ethanol jako kapalný nosič vodíku nabízí jednoduchý, efektivní a bezpečný způsob skladování energie ve formě chemicky vázaného vodíku. Díky svým fyzikálním vlastnostem a stabilitě za běžných podmínek je skladování ethanolu méně náročné než skladování čistého vodíku ve formě plynu nebo kryogenní kapaliny.

Používané metody skladování:

- Standardní skladovací nádrže:
 - Ocelové, hliníkové nebo nerezové nádrže pro hořlavé kapaliny (podle norem ČSN EN 12285, případně API 650).
 - Možnost využití plastových nádrží (HDPE⁵) pro menší objemy.
- IBC kontejnery (Intermediate Bulk Containers):
 - Kapacita typicky 600–1 000 litrů,
 - Snadná manipulace, vhodné pro flexibilní regionální skladování.
- Velkoobjemové skladování:
 - Pro dlouhodobé uskladnění větších objemů lze využít nadzemní či podzemní zásobníky podobné těm, které se používají pro ropné produkty.

Procesy

- Příjem ethanolu: Doprava cisternou, napojení přes uzavřené systémy.
- Skladování: Uzavřené nádrže vybavené odvětrávacími systémy s možností inertizace (např. dusíkem) k minimalizaci oxidace a odparu.
- Výdej ethanolu: Čerpání pomocí nízkotlakých čerpadel.

Podmínky skladování ethanolu

Skladování za běžných teplot (5–30 °C) v uzavřených nádržích za atmosférického tlaku. Pro dlouhodobé nebo velkoobjemové skladování se typicky „prázdné“ části zásobníku plní dusíkem. Nádrže musí splňovat bezpečnostní požadavky pro skladování ethanolu, mj. vhodný způsob odvětrání a ochranu proti statické elektřině. (CLEAN HYDROGEN JOINT UNDERTAKING, 2022)

Prostorové nároky

Ethanol má vysokou hustotu energie na objem (~21,2 MJ/l). Pro srovnání, vodík stlačený na 700 bar dosahuje pouze přibližně 5 MJ/l a kapalný vodík při -253 °C kolem 8,5 MJ/l. Ethanol tak má přibližně 4× vyšší objemovou hustotu energie než stlačený vodík a 3× vyšší než kryogenní vodík. (United States Department of Energy, 2025)

⁵ High-density polyethylene

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Zároveň tlakové nádoby a další potřebná zařízení (např. chlazení pro kryogenní uskladnění) vyžadují typicky větší, složitější a dražší technologickou infrastrukturu než běžné atmosférické nádrže na ethanol.

Hmotnostní podíl vodíku v molekule ethanolu je přibližně 13,13 %. To odpovídá za běžné teploty a tlaku cca 103 kg/m³. Ve stejném objemu při tlaku 700 barů je možné uložit cca 42 kg vodíku.

10.3 Popis zpětného získání vodíku

Zpětné získání vodíku z ethanolu je založeno na chemické konverzi ethanolu na vodík a vedlejší produkty prostřednictvím reformace. Tento proces probíhá za vysokých teplot a přítomnosti katalyzátoru (Spath & Mann, 2001; Santacesaria, Tesser, Fulignati, & Raspolli Galletti, 2023; Liu, Zhou, & Jia, 2022; Konsolakis, Ioakimidis, Kraia, & Marnellos, 2016; Ali, Ali, & Tabassum, 2022). Následně je třeba vodík dočistit na potřebnou čistotu pro cílové aplikace, zejména pro palivové články.

Procesy:

- Předzpracování (čištění) ethanolu: potřebné zejména při použití biolihu, u ethanolu vyrobeného z vodíku není čištění potřeba
 - Ethanol může obsahovat malý podíl vody (5–10 %), proces nevyžaduje bezvodý ethanol.
- Reformace (viz níže).
- Separace vodíku: odstranění CO₂ a dalších nežádoucích složek pomocí membrán, tlakové adsorpce (PSA – pressure swing adsorption) nebo absorpce
 - Membránová separace: membránou prochází pouze molekuly H₂.
 - PSA: nečistoty se adsorbují na pevný sorbent a následně uvolňují změnou tlaku.
 - Katalytická přeměna CO na CO₂ a jeho následná separace.
- Dočištění vodíku: pro použití v palivových článcích je typicky třeba čistoty minimálně 99,97 % a dodržení následujících parametrů maximálního přijatelného znečištění: 5 ppm H₂O, 2 ppm uhlovodíky, 100 ppm CH₄, 5 ppm O₂, 300 ppm He, 300 ppm N₂, 300 ppm Ar, 2 ppm CO₂; 0,2 ppm CO; 0,004 ppm sirné sloučeniny; 0,2 ppm HCOH; 0,2 ppm HCOOH; 0,1 ppm NH₃; 0,05 halogenované sloučeniny.

Parní reformace ethanolu (Steam Reforming of Ethanol – SRE):

- Reakce ethanolu s vodní parou za vysoké teploty (500–800 °C) za přítomnosti katalyzátoru, jako například ZnO, Co/ZnO, Rh/Al₂O₃ nebo Rh/CeO₂. Rozmezí TRL se odhaduje na 4–6.
- Hlavní chemická rovnice:
 - *Dehydrogenace ethanolu*



Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

- *Parní reformace acetaldehydu (CH₃CHO)*



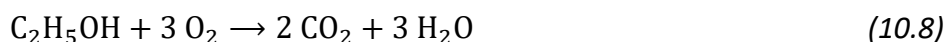
- *Water-gas shift reakce*



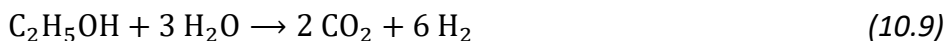
- Produktem je směs plynů obsahující vodík (H₂), vodu, oxid uhličitý (CO₂) a malé množství oxidu uhelnatého (CO) a methanu (CH₄) (GlobeNewswire, 2025).

Autotermní reformace ethanolu (Autothermal Reforming – ATR):

- Kombinace endotermní parní reformace a exotermní částečné oxidace ethanolu kyslíkem. TRL se v tomto procesu odhaduje v rozmezí 3–5.
- Hlavní chemické rovnice (Chen, a další, 2023):
 - *Konverze ethanolu*



- *Parní reformace ethanolu*



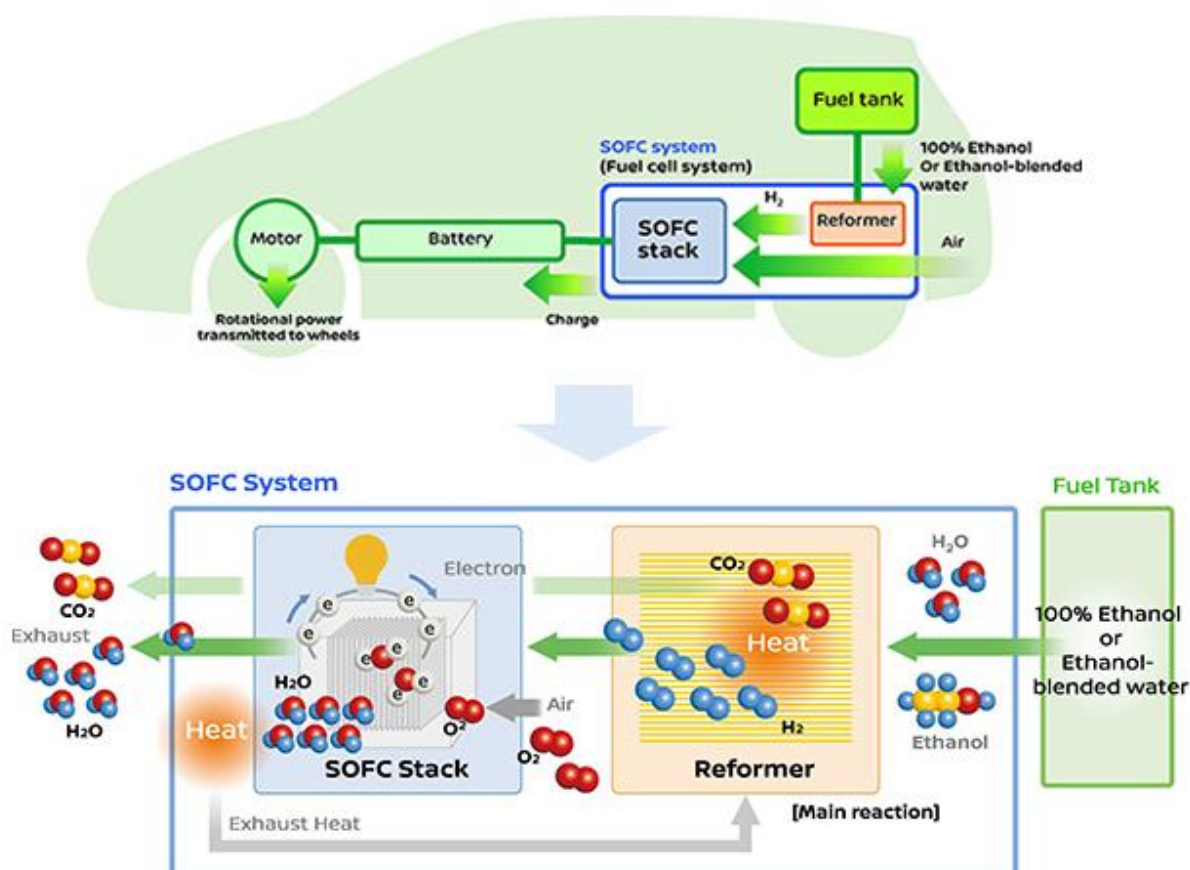
Výhodou je nižší energetická náročnost (vyžadované teplo pro chemický proces je zčásti generováno jako odpadní při procesu samotném).

Naopak nevýhodou je nižší výtěžek vodíku. Část chemické energie ethanolu je při této reformaci spotřebována na tvorbu tepla, přičemž dochází k částečné oxidaci uhlíku a vodíku. Dosahují se tak jenom 4 moly H₂ na 1 mol ethanolu, kdežto parní reformace umožňuje získat až 6 molů H₂ na 1 mol ethanolu.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.4 Potenciál využití nosiče přímo v dopravních prostředcích

Teoreticky je možné vyrobit a provozovat malé reforméry, které mohou být přímo na palubě osobního vozidla (resp. jsou integrovány do celku reformér – palivový článek (Jeswani, Chilvers, & Azapagic, 2020)), až po velká průmyslová zařízení. Vzhledem k nízké TRL nelze usuzovat, které úrovně jsou více nebo méně vhodné z ekonomického a technologického hlediska. Jako funkční příklad lze uvést prototypový Nissan e-Bio Fuel-Cell (Obrázek 10.3), který v roce 2016 jezdil na biolih, který interně reformoval na vodík, ze kterého v palivovém článku vytvářel elektrický proud pro pohon. (Gül, Turk, Bennett, & Remme, 2019; AIR COMPANY HOLDINGS INC, 2025) Odpadním produktem byl kromě vodní páry i CO_2 , který způsobuje lokální emise. Vzhledem ke složitosti systému, technologickým omezením (např. požadavek na vysoké teploty uvnitř reformeru) a tomu, že nic nenasvědčuje, že se technologie přiblížila produkčnímu nasazení, lze ji považovat za zatím nerelevantní.



OBRÁZEK 10.3: NISSAN E-BIO FUEL-CELL (NISSAN MOTOR CORPORATION, 2025).

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.5 Aplikace v podmínkách České republiky

Využití ethanolu jako alternativního nosiče vodíku v České republice má teoreticky řadu příležitostí, zejména díky stávající infrastruktuře a technologickému zázemí z důvodu běžného užití biolihu v průmyslu. Vodík vyrobený z bioethanolu nicméně nespadá pod RFNBO.

Klíčové součásti systému, tzn. hydrogenační zařízení, které by zelený vodík transformovalo v ethanol, a reformátor, který by ethanol opět transformoval ve vodík, mají v současnosti tak nízké TRL, že nelze realisticky posoudit vhodnost aplikace. Teoreticky by mohl ethanol vyrobený ze zeleného vodíku poskytovat energii ve formě vodíku jak pro malé ostrovní využití, tak pro sezonní ukládání energie do velkoobjemových nádrží na ethanol. Prakticky využití v budoucnosti záleží na vývoji, rozšíření, účinnosti, nákladech a aplikovatelnosti reformátorů a hydrogenačních zařízení, která jsou zatím globálně pouze v laboratorním a omezeném pilotním provozu.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.6 Účinnost skladování a zpětné konverze

Protože ethanol je skladován při běžných teplotách a atmosférickém tlaku, nevyžaduje náročné udržování v průběhu skladování. Čerpání probíhá nízkotlakými pumpami, zařízení pro udržování inertní atmosféry v nádržích nevyžadují významné množství energie.

Oproti přímému uskladnění H_2 je skladování ethanolu velmi energeticky výhodné. Zatímco ethanol spotřebuje i při dlouhodobém skladování méně než 1 % obsažené energie na zajištění podmínek pro skladování, při stlačování vodíku na 700 barů jde o ztrátu 10–12 % při kompresi, kryogenizace spotřebuje cca 30–35 % uložené energie s tím, že navíc vyžaduje další energii úměrnou délce skladování (resp. dochází ke ztrátám odparem).

Aspekty zpětné konverze a problémy její nízké účinnosti a TRL jsou popsány v kapitole 10.3, resp. 10.4.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.7 Ekonomické aspekty

Termodynamická účinnost parní reformace (SRE) se pohybuje v rozmezí 65–75 %. Při použití autotermní reformace (ATR) lze dosáhnout účinnosti o něco vyšší, a to mezi 70–80 %. Tento proces vytváří část tepla uvnitř reakce, což má za důsledek jeho vyšší energetickou efektivitu. Jedná se o údaje z laboratorních měření, resp. pilotů ve velmi omezeném rozsahu.

TRL procesu je přibližně 5–6, a protože neexistuje zařízení, které by dokázalo v relevantním průmyslovém měřítku tento proces provádět, nelze přesně určit reálné účinnosti ani náklady na pořízení a provoz takového zařízení v komerčním provozu.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.8 Ekologické aspekty

Ekologické aspekty konverze vodíku na ethanol a následné reformace ethanolu zpět na vodík se zásadně liší povahou procesů, energetickými nároky a typem emisí, které v jednotlivých fázích vznikají. Z environmentální perspektivy je nejvýznamnějším faktorem celková účinnost obousměrného cyklu, jeho tepelná náročnost a kvalita nakládání s uhlíkem uvolňovaným při reformaci.

Při syntéze ethanolu z vodíku a CO₂ dochází ke spotřebě značného množství energie ve formě tepla pro dosažení potřebné teploty (typicky 200–300 °C) a elektrické energie pro stlačování směsi na několik MPa. Z ekologického hlediska jsou zátěží zejména indukované nepřímé emise CO₂ způsobené energetickými vstupy, nikoli samotná chemická transformace, která je bezemisní. Vliv mají také surovinové nároky katalyzátorů, jejich životnost a nutnost periodických regenerací, které mohou vést k tvorbě odpadu a k dalším energetickým ztrátám. Přímé emise CO₂ při syntéze nevznikají — atomy uhlíku ve formě odebíraného CO₂ jsou využity při formování molekul ethanolu — ekologická stopa tedy závisí primárně na energetickém mixu.

Oproti tomu reformace ethanolu na vodík je proces s výraznou produkcí CO₂. Z environmentálního hlediska je klíčové, že ethanol jako nosič vodíku při své konverzi zpět na H₂ uvolňuje CO₂ v objemu odpovídajícím obsahu uhlíku v molekule ethanolu. Vysoce endotermické podmínky (600–800 °C) navíc vyžadují významný příkon tepla. Katalyzátory na bázi niklu či rhodia mohou být degradovány karbonizací, což vede ke zvýšeným materiálovým a energetickým nárokům systému a k environmentální zátěži spojené s regenerací či výměnou katalyzátorů.

V kontextu EU je důležité, že regulační rámec (RED II/III, RFNBO, EU ETS) nesnižuje environmentální dopad samotné reformace tím, že CO₂ později znovu využijeme. Z pohledu EU jde stále o emise, pokud nejsou v téže uzavřené technologické jednotce okamžitě zachyceny a vráceny do syntézy. To znamená, že ekologická náročnost reformace C₂H₅OH → H₂ je faktická (tepelná spotřeba, výroba CO₂, degradace katalyzátorů), zatímco syntéza H₂ → C₂H₅OH může tuto stopu teoreticky částečně kompenzovat, ale z definice ji neanuluje.

Celkově tedy ekologické aspekty obousměrné reformace spočívají především v energetické intenzitě obou procesů, kumulativních materiálových nárocích katalyzátorů a skutečné míře uzavřenosti uhlíkového cyklu.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.9 Strategická a bezpečnostní opatření

Použití ethanolu jako alternativního nosiče vodíku je v České republice a EU vázáno na soubor legislativních předpisů, které se týkají klasifikace nebezpečných látek, podmínek skladování, přepravy a manipulace s nebezpečnými chemikáliemi. Legislativa stanovuje minimální bezpečnostní požadavky a povinnosti provozovatelů.

Shrnutí hlavních požadavků (Tabulka 10.1).

TABULKA 10.1: BEZPEČNOSTNÍ POŽADAVKY JEDNOTLIVÝCH LEGISLATIV.

Oblast	Legislativa	Hlavní požadavky
Klasifikace látky	Nařízení CLP (1272/2008/ES) (Koç University, 2012)	Označování, bezpečnostní listy.
Skladování	Vyhláška č. 206/2010 Sb., požární předpisy	Požární ochrana, technická opatření.
Seveso III Chyba! N enalezen zdroj odkazů.	Směrnice 2012/18/EU	Bezpečnostní plány při velkých objemech.

Úplný bezpečnostní list ethanolu (čistého, bezvodého) je uveden v odkazu (PENTA s.r.o., 2024).

Klasifikace ethanolu jako nebezpečné látky

Nařízení (ES) č. 1272/2008 (CLP):

- Ethanol je klasifikován jako hořlavá kapalina kategorie 2.
- Povinnost označení obalů výstražnými piktogramy, uvedení standardních vět o nebezpečnosti (H225, H319, H336).
- Povinnost mít k dispozici aktuální bezpečnostní list (SDS).

REACH (nařízení č. 1907/2006/ES):

- Ethanol je registrovaný pod REACH, což zajišťuje povinnost bezpečné manipulace a informování uživatelů o rizicích v přepravě.

Skladování ethanolu

Vyhláška č. 206/2010 Sb. o skladování nebezpečných chemických látek a směsí:

- Definuje technické požadavky na skladování hořlavých kapalin včetně ethanolu.
- Povinnost vybavit sklady požárními prostředky a vhodnými havarijními plány.
- Požadavky na oddělené skladování od oxidačních činidel.

Stavební zákon a požární předpisy (vyhláška č. 23/2008 Sb.):

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

- Stanovení protipožárních odstupů,
- povinnosti při projektování skladovacích zařízení.

Další omezení

Seveso III směrnice (2012/18/EU):

- Ethanol spadá do kategorie P5c – Hořlavé kapaliny kategorie 2 nebo 3.
 - Kvalifikační limity dle množství jsou 5 000 tun (lower-tier) a 50 000 tun (upper-tier).

Zařízení s množstvím nebezpečné látky pod lower-tier limitem vůbec nespadá do režimu Seveso III, takže nemá povinnosti vyplývající ze Seveso legislativy. Jakmile množství překročí lower-tier limit, provoz se stává „Seveso lower-tier“ a musí mít základní politiku prevence závažných havárií, oznámit zařízení úřadům, zavést základní systém řízení bezpečnosti a poskytnout informace veřejnosti. Pokud množství překročí upper-tier limit, provoz spadá do „Seveso upper tier“, kde je povinnost vypracovat podrobnou bezpečnostní zprávu, vytvořit vnitřní havarijní plán, spolupracovat na vnějším havarijním plánu a provádět detailní analýzy rizik, tedy dodržovat nejpřísnější režim v rámci Seveso.

Bezpečnost zařízení pro výrobu vodíku z jiných forem řeší ISO 16110-1:2007 (Innovation News Network, 2024).

Detailněji je bezpečnost jednotlivých součástí vodíkového energetického řetězce zpracována ve studii „Development of Standards for Hydrogen Safety“ (Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2015).

Normy, technická doporučení

Při navrhování systémů využívajících ethanol jako nosič vodíku je nutné respektovat relevantní normy a oborová doporučení (Tabulka 10.2).

TABULKA 10.2: TABULKA NOREM S JEJICH OBLASTMI POUŽITÍ.

Norma / předpis	Oblast použití
ČSN EN 12285	Nádrže na skladování kapalin
TPG 304 01	Vodíkové technologie – zásobníky vodíku (přenositelné zkušenosti)
ISO 16110	Reforméry vodíku – Bezpečnostní požadavky a metody zkoušení
VDI 2263	Ochrana proti výbuchu prachu a plynů (včetně ethanolových par)
GHS/CLP	Klasifikace a označování ethanolu a souvisejících směsí

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.10 Legislativní omezení

Provoz zařízení na výrobu ethanolu z vodíku a reformaci ethanolu v ČR podléhá řadě regulací: průmyslové povolení — pokud jde o středně velké až velké zařízení, typicky je vyžadováno integrované povolení podle zákona o integrované prevenci (IPPC), které řeší emisní limity do ovzduší, vody, nakládání s odpady a podmínky provozu. Pokud jsou na místě významné objemy hořlavých kapalin, musí být posouzeno, zda patří do Seveso III (viz kapitola 10.9). Limity Seveso III pro samotný vodík jsou 5 tun (lower-tier) a 50 tun (upper-tier). Výroba ethanolu musí být evidována u celní správy, aby byl ethanol určený pro průmyslové zpracování osvobozen od spotřební daně. Technicky je třeba řešit tlaková zařízení a tlakové nádoby, ATEX/ex-posouzení prostor, protipožární a stavební požadavky, bezpečnostní listy a REACH/CLP klasifikaci směsí. Doprava je posuzována dle ADR. Další omezení vychází z požadavků nařízení a norem, o kterých referuje kapitola 10.11.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.11 Technická a technologická omezení

Z hlediska skladování je forma ethanolu velmi vhodná a aplikovaná.

Největším limitem je technická náročnost konstrukce spolehlivých a účinných reaktorů pro hydrogenaci a reformaci, protože látky reagují za vysokých teplot (kolem 650 °C) ve specifických podmínkách a je jednoduché poškodit katalyzátory uvnitř reaktoru. Podobný problém platí pro využití H₂ v palivových článcích, které vyžadují jeho vysokou čistotu.

Lze dohledat dva demonstrátory/prototypy zařízení, která v pilotním provozu dodávají vodík vyrobený reformací ethanolu. TRL odpovídá úrovni 5–6. Prvním je čerpací stanice, která reformuje líh na velmi čistý H₂ pro využití v palivových článcích elektromobilů. Uvádí, že provozní náklady jsou 6–9 USD/kg vodíku, nicméně zařízení, které má výrobní kapacitu 4,5 kg H₂/h, mělo investiční náklady 9,5 milionu USD. Z veřejných zdrojů není možné určit, jaký podíl nákladů byl na investice a jaký na vývoj/výzkum.

Další prototypové zařízení bylo schopno dodávat 1,6 kg H₂/h po dobu 1 000 hodin bez významné ztráty účinnosti (U.S. Chemical Storage, 2024). Autoři článku neuvádějí informaci o účinnosti zařízení a zároveň 1 000 hodin je příliš krátká doba pro komerční provoz, proto nelze technologii považovat za ověřenou.

10.11.1 Normy a technická doporučení

Regulatorní a certifikační rámec (EU)

Pro uznání ethanolu nebo vodíku jako nízkoemisního/RFNBO je zásadní splnění kritérií RED II/III a příslušného delegovaného aktu (metodika RFNBO: adicionalita, časová korelace, geografická korelace). Emise CO₂ z reformace jsou považovány za emise, pokud nejsou prokazatelně zachyceny v rámci integrované uzavřené jednotky a řádně vykázány v MRV systému; MRV/EU ETS stanovují, kdy může dojít k počítání spalných emisí u RFNBO jako nulových. Je třeba dokumentovat původ H₂, aby bylo možné auditovat cyklus H₂ – C₂H₅OH – H₂ vůči požadavkům RFNBO. Rovněž musí být dodrženy emise pod limitem 3,38 kg CO₂/kg H₂.

Kvalita vodíku pro využití v palivových článcích

Pro distribuci a využití vyrobeného H₂ v palivových článcích je primární norma **ISO 14687** (specifikace kvality vodíku). To zahrnuje i metody odplynění, filtrace a sušení vodíku po reformaci s ohledem na požadovanou čistotu. Požadavky na samotné plnicí stanice, bezpečnost a údržbu specifikuje **ISO 19880-1:2020** (neplatí pro kryogenní vodík a vodík vázaný v metal hydridech).

Bezpečnostní předpisy a předpisy týkající se tlakových lahví a prostředí s rizikem exploze

Zařízení pro výrobu, skladování a transport H₂ a ethanolu musí splňovat **(T)PED – (Transportable) Pressure Equipment Directive**, směrnice EU pro bezpečnost tlakových zařízení, **ATEX/IECEx** –

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

směrnice 2014/34/EU – pravidla pro prostředí s nebezpečím výbuchu a národní implementace těchto norem.

Bezpečnostní požadavky na dopravu vodíku a ethanolu

Ethanol pro potřeby technologické konverze spadá do **UN 1170** — třída 3 (hořlavé kapaliny), kategorie balení II; komprimovaný vodík je **UN 1049** — třída 2.1 (stlačené plyny). To určuje požadavky **ADR/RID** pro manipulaci, značení a dokumentaci při jakémkoli převozu mezi zařízeními.

Zařízení pro H₂ (stlačený) a tlakové nádoby pro skladování musí odpovídat **ISO 11119 / ISO 9809 / PED (Pressure Equipment Directive)** — návrh, zkoušky, certifikace. U transportních tanků platí zvláštní výjimky TPED, pokud jsou schváleny podle ADR. Přesné řešení závisí na tom, zda jde o transportní tank nebo stacionární tlakové zařízení.

TPG — požadavky na bezpečnost provozu plynárenských zařízení, včetně manipulace s vodíkem: uplatňují se národní technické požadavky pro skladování tlakových a hořlavých látek, včetně požadavků na tlakové stanice, ventilační soustavy, odvodnění a havarijní záchyt.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

10.12 Shrnutí

Ethanol jako alternativní nosič vodíku představuje slibnou možnost pro efektivní skladování a přepravu energie v podmínkách České republiky i širšího evropského prostoru. Jeho hlavní výhodou je vysoká energetická hustota na objem, snadné skladování za běžných podmínek a možnost využití existující logistické infrastruktury bez nutnosti rozsáhlých investic.

Výroba ethanolu kvašením či dalšími způsoby je technologicky plně zvládnutá (TRL 9). Přímá výroba ethanolu z vodíku je ověřená laboratorně na TRL 4–5, ale neexistují běžně dostupná zařízení, byť pro pilotní využití. Procesy zpětné konverze ethanolu na vodík (parní reformace, autotermní reformace) jsou technicky proveditelné, avšak technologická připravenost kompaktních zařízení pro mobilní a větší stacionární aplikace zatím odpovídá úrovni TRL 5–6.

Z hlediska ekonomiky ethanol nabízí výhodné náklady na skladování a přepravu, nicméně celková účinnost konverze ethanol → vodík → elektřina je nízká. V oblasti bezpečnosti je nutné respektovat klasifikaci ethanolu jako vysoce hořlavé kapaliny a zajistit odpovídající skladování, přepravu a manipulaci podle platné legislativy (CLP, ADR, Seveso III). Kromě požadavků na požární bezpečnost je třeba brát v úvahu minimalizaci emise těkavých organických látek (VOC) při skladování.

V českých podmínkách má ethanol velký potenciál zejména pro národní úroveň, sezónní skladování energie. Před tím, než bude tento potenciál možné naplnit, je ale nutný další vývoj technologií, zvýšení úrovně TRL a zlevnění technologie a procesů. Ekonomická analýza pak může následovat v momentě, kdy budou k dispozici odpovídající zařízení umožňující ukládání H₂ ve formě ethanolu v průmyslovém měřítku. To platí jak pro reformaci vodíku z formy ethanolu, tak zároveň v opačném směru, protože využití dostupného bioethanolu je limitováno legislativou, resp. klasifikací vyrobeného vodíku.

Shrnuté poznatky ukazují, že ethanol jako nosič vodíku nabízí kombinaci dobré skladovatelnosti, rozvinuté infrastruktury a potenciálu pro dlouhodobou akumulaci energie, zároveň však naráží na omezení spojená s technologickou vyspělostí konverzních procesů a celkovou účinností systému. Reálné uplatnění této koncepce tak závisí nejen na technickém pokroku, ale také na ekonomických a legislativních podmínkách. Pro přehledné zachycení klíčových faktorů, které ovlivňují další rozvoj a praktické využití ukládání vodíku ve formě ethanolu, je níže uvedena SWOT analýza (Obrázek 10.4). Ta umožňuje strukturovaně posoudit hlavní výhody a slabiny technologie a současně identifikovat příležitosti a rizika v kontextu českého energetického prostředí.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Snadná a bezpečná manipulace a skladování: Ethanol jako kapalina za běžného tlaku a teploty. Logistika a technologie: Dobře zavedené pro manipulaci a skladování. Dvojitá role: Ethanol jako palivo nebo jako forma uložení vodíku. Ethanol jako zásobník vodíku: Výhodou při větších množstvích vodíku bez použití vysokotlakých nebo kryogenních systému. Vysoká energetická hustota. Krátkodobé skladování: Bez zvláštních opatření. Ve standardních skladovacích nádržích pro hořlavé kapaliny nedochází k významnému poklesu kvality. Vysoká úroveň technologické připravenosti: TRL 9.	Ztrátovost: Ztráty způsobené při syntéze ethanolu (účinnost procesu jen 30–55 %, což představuje ztráty 45–70 %). Proces reformace: Technologicky náročný na nízkém stupni TRL. Limitem skladování vodíku ve formě ethanolu je nízká energetická účinnost přeměn. Dlouhodobé skladování: Potřebné zamezení absorpce vzdušné vlhkosti a plnění prázdného místa v nádrži jiným inertním médiem. Potřeba pravidelné kontroly stavu uskladnění. Provoz zařízení na reformaci v ČR podléhá řadě regulací. Bezpečnostní rizika manipulace s hořlavou kapalinou.
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Zpětná reformace na H₂: Možná přímo v místě potřeby H₂. Vhodnost pro široké spektrum aplikací: Malé izolované systémy i národní a nadnárodní logistika. Poskytování energie: Teoreticky může ethanol vyrobený ze zeleného vodíku poskytovat energii pro malé ostrovní využití, či pro sezonní ukládání energie do velkoobjemových nádrží na ethanol. Ekonomika: Výhodné náklady na skladování.	Dlouhodobé skladování: Může dojít k postupnému zhoršení čistoty (např. absorpce vody, kontaminace). Reformace produkuje CO₂. Surovinové nároky katalyzátorů: Periodická regenerace může vést k tvorbě odpadu a dalším energetickým ztrátám.

OBRÁZEK 10.4: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ ETHANOLU JAKO NOSIČE VODÍKU.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Použité zkratky

Zkratka	Název
ADR/RID/ADN	Dohody o mezinárodní silniční/železniční/vnitrozemské vodní přepravě nebezpečných věcí
CCS/CCU	Zachytávání CO ₂ a jeho uskladnění nebo další využití
CLP	Nařízení Evropské unie pro klasifikaci, označování a balení nebezpečných chemických látek
ČIŽP	Česká inspekce životního prostředí
HZS	Hasičský záchranný sbor
IBC	Středně velký kontejner
IMDG	Informace o přepravě nebezpečného zboží po moři
LEL	Dolní hodnota výbušnosti
LOHC	Nosič vodíku v organické formě
PED	Směrnice EU pro bezpečnost tlakových zařízení
RFNBO	Obnovitelná paliva nebiologického původu
SDS	Bezpečnostní list
TDG	Přeprava nebezpečného zboží
TPED	Směrnice EU pro bezpečnost přepravitelných tlakových zařízení
TPG	Technická pravidla plynárenství
TRL	Úroveň technologické připravenosti
UEL	Horní hodnota výbušnosti

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] H. Gasparetto a N. P. G. Salau, „A review on ethanol steam reforming focusing on yttria-stabilized catalysts: A look into hydrogen production for fuel cells,” *Fuel*, sv. 371, p. 132140, 2024.
- [2] B. Flach, S. Lieberz, S. Bolla a L. Geller, „Biofuels Annual,” 2024.
- [3] A. Braga, J. dos Santos, J. M. C. Bueno a S. Damyanova, „Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming,” *Athens Journal of Sciences*, sv. 3, č. 1, p. 7–16, 2016.
- [4] C. Mevawala, K. Brooks, M. Bowden, H. Breunig, B. Tran, O. Gutiérrez, T. Autrey a K. Müller, „The Ethanol–Ethyl Acetate System as a Biogenic Hydrogen Carrier,” *Energy Technology*, sv. 11, č. 1, p. 2200892, 2023.
- [5] J. Marszałek a W. . Kamiński, „Environmental impact of bioethanol production,” *Proceedings of ECOpole*, sv. 2, č. 1, p. 65–70, 2009.
- [6] European Commission, „Directive 2012/18/EU (Seveso-III-Directive): Questions & Answers,” 2018.
- [7] Chemos GmbH & Co. KG, „Safety Data Sheet: Ethanol,” 2023. [Online]. Available: https://www.chemos.de/import/data/msds/GB_en/64-17-5-A0000146-GB-en.pdf. [Přístup získán 26 08 2025].
- [8] Y. Yang, H. Xu, L. Lin, W. Bao, B. Zhang a B. Ai, „Development of Standards for Hydrogen Safety,” v *E3S Web of Conferences*, 2020.
- [9] A. Aden, M. Ruth, K. Ibsen, J. Jechura, K. Neeves, J. Sheehan, B. Wallace, L. Montague, A. Slayton a J. Lukas, „Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover,” 2002.
- [10] The Essential Chemical Industry (ECI), „Ethanol,” 2016. [Online]. Available: <https://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/ethanol.html>. [Přístup získán 15 08 2025].
- [11] E. M. de Medeiros, H. Noorman, R. Maciel Filho a J. A. Posada, „Production of ethanol fuel via syngas fermentation: Optimization of economic performance and energy efficiency,” *Chemical Engineering Science: X*, sv. 5, p. 100056, 2020.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [12] P. Du, A. Ait El Fakir, S. Zhao, N. Dostagir, H. Pan, K. Ting, S. Mine, Y. Qian, K. Shimizu a T. Toyao, „Ethanol synthesis via catalytic CO₂ hydrogenation over multi-elemental KFeCuZn/ZrO₂ catalyst,“ *Chemical Science*, sv. 15, č. 38, pp. 15925-15934, 2024.
- [13] CLEAN HYDROGEN JOINT UNDERTAKING, „Strategic Research and Innovation Agenda 2021–2027,“ 2022.
- [14] United States Department of Energy, „Hydrogen Storage,“ 2025. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>. [Přístup získán 13 08 2025].
- [15] P. L. Spath a M. K. Mann, „Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming,“ 2001.
- [16] E. Santacesaria, R. Tesser, S. Fulignati a A. M. . Raspolli Galletti, „The Perspective of Using the System Ethanol-Ethyl Acetate in a Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Cycle,“ *Processes*, sv. 11, č. 3, p. 785, 2023.
- [17] Q. Liu, H. Zhou a Z. Jia, „Hydrogen Production by Ethanol Reforming on Supported Ni–Cu Catalysts,“ *ACS Omega*, sv. 7, č. 5, pp. 4577-4584, 2022.
- [18] M. Konsolakis, Z. Ioakimidis, T. Kraia a G. E. Marnellos, „Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming (ESR) over CeO₂ Supported Transition Metal (Fe, Co, Ni, Cu) Catalysts: Insight into the Structure-Activity Relationship,“ *Catalysts*, sv. 6, č. 3, p. 39, 2016.
- [19] S. S. Ali, S. S. Ali a N. Tabassum, „A review on CO₂ hydrogenation to ethanol: Reaction mechanism and experimental studies,“ *Journal of Environmental Chemical Engineering*, sv. 10, č. 1, p. 106962, 2022.
- [20] GlobeNewswire, „LanzaTech Awarded Significant Grant by UK Government to Propel Sustainable Aviation Fuel Production,“ 2025. [Online]. Available: <https://www.globenewswire.com/news-release/2025/07/22/3119614/0/en/LanzaTech-Awarded-Significant-Grant-by-UK-Government-to-Propel-Sustainable-Aviation-Fuel-Production.html>. [Přístup získán 14 08 2025].
- [21] W. Chen, P. Biswas, H. Ong, A. Hoang, T. Nguyen a C. Dong, „A critical and systematic review of sustainable hydrogen production from ethanol/bioethanol: Steam reforming, partial oxidation, and autothermal reforming,“ *Fuel*, sv. 333, p. 126526, 2023.
- [22] H. K. Jeswani, A. Chilvers a A. Azapagic, „Environmental sustainability of biofuels: a review,“ *Proceedings of the Royal Society a*, sv. 476, č. 2243, p. 20200351, 2020.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [23] T. Gül, D. Turk, S. Bennett a U. Remme, „The Future of Hydrogen: Seizing today’s opportunities,” 2019.
- [24] AIR COMPANY HOLDINGS INC, „AIRCO: Leading Sustainable Aviation Fuel Company,” 2025. [Online]. Available: <https://www.aircompany.com/company/>. [Přístup získán 14 08 2025].
- [25] PENTA s.r.o., „Bezpečnostní list – Ethanol absolutní,” 2024.
- [26] Innovation News Network, „Nissan trial solid oxide fuel cell to power EV production,” 2024. [Online]. Available: <https://www.innovationnewsnetwork.com/nissan-trial-solid-oxide-fuel-cell-to-power-ev-production/45081/>. [Přístup získán 21 08 2025].
- [27] Ministerstvo průmyslu a obchodu, „National Action Plan for Clean Mobility,” 2015.
- [28] U.S. Chemical Storage, „Expert Tips from U.S. Chemical Storage for Safe Ethanol Storage,” 2024. [Online]. Available: <https://www.uschemicalstorage.com/ethanol-chemical-storage-buildings/>. [Přístup získán 19 08 2025].
- [29] D. A. Olivas, M. B. Guerrero, M. E. Bretado, M. M. da Silva Paula, J. Gutiérrez, V. G. Velderrain, A. L. Ortiz a V. Collins-Martínez, „Enhanced ethanol steam reforming by CO₂ absorption using CaO, CaO* MgO or Na₂ZrO₃,” *International journal of hydrogen energy*, sv. 39, č. 29, p. 16595–16607, 2014.
- [30] J. Lundgren, „Case studies on biomass-based hydrogen production - ITP WP2,” 2024.
- [31] X. Feng, Y. Zhao, Y. Zhao, H. Wang, H. Liu a Q. Zhang, „A mini review on recent progress of steam reforming of ethanol,” *RSC advances*, sv. 13, č. 34, p. 23991–24002, 2023.
- [32] Z. Dimitrova, „Fuel cell electric vehicles. Investigation of the energy balance for optimal reforming process of bio-ethanol,” v *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020.
- [33] J. L. Breuer, J. Scholten, J. C. Koj, F. Schorn, M. Fiebrandt, R. C. Samsun, R. Albus, K. Görner, D. Stolten a R. Peters, „An overview of promising alternative fuels for road, rail, air, and inland waterway transport in Germany,” *Energies*, sv. 15, č. 4, p. 1443, 2022.
- [34] S. P. S. Badwal, S. Giddey, A. Kulkarni, J. Goel a S. Basu, „Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications—A comprehensive review,” *Applied Energy*, sv. 145, p. 80–103, 2015.

Ethanol jako alternativní forma uskladnění vodíku

- [35] E. Alcolea, C. Jiménez-Borja, D. Úbeda, A. Nieto, Y. Remírez a M. A. Vega, „SCALE-UP and demonstration of a compact bioethanol processor for renewable hydrogen production and purification,” *International Journal of Hydrogen Energy*, sv. 52, p. 1300–1314, 2024.
- [36] Koç University, „Safety Data Sheet – Ethanol,” 2012.
- [37] European Parliament, „Regulation (EC) No 1272/2008 - classification, labelling and packaging of substances and mixtures (CLP),” 2024.
- [38] International Organization for Standardization, „ISO 16110-1:2007 Hydrogen generators using fuel processing technologies – Part 1: Safety,” 2007.
- [39] United States Department of Energy, „Hydrogen Production: Natural Gas Reforming,” 2025. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>. [Přístup získán 13 08 2025].
- [40] Ministry of the Environment, Energy and Climate, „Hydrogen and E-fuels Roadmap for Iceland,” 2024.
- [41] Nissan Motor Corporation, „A fuel cell system that generates electricity from bio-ethanol,” 2025. [Online]. Available: https://www.nissan-global.com/EN/INNOVATION/TECHNOLOGY/ARCHIVE/E_BIO_FUEL_CELL/. [Přístup získán 21 08 2025].

Kryogenně stlačený vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

11 Kryogenně stlačený vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Jan Sochor

Česká vodíková technologická platforma z.s., Hlavní 130, 250 68 Husinec-Řež

Disclaimer: V průběhu realizace DP 009 došlo k zjištění, že kryogenně stlačený vodík není pro účely projektu relevantním médiem pro transport či skladování vodíku. Technologie je na velmi nízké úrovni technologické připravenosti a její využití realizuje minimum společností v Evropě či ve světě [1]. Kryogenně stlačený vodík je potenciálně perspektivním pouze pro využití v nádržích vodíkových vozidel. I z toho důvodu se dnes komerčně nevyužívá a vzhledem k celkové složitosti řešení je prozatím okrajovým řešením bez větší perspektivy v porovnání s dalšími formami přepravy a skladování.

11.1 Obecné informace

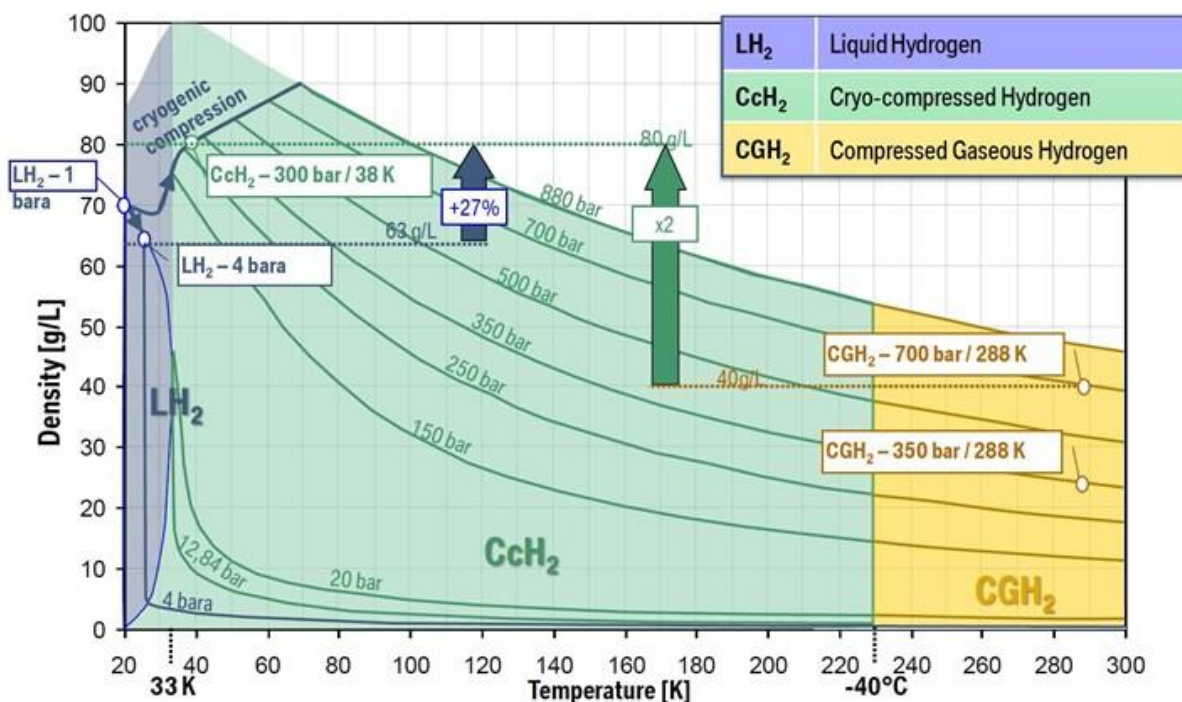
11.1.1 Základní vlastnosti z pohledu přepravy a skladování

Kryogenní stlačený vodík (CcH_2 , cryo-compressed hydrogen) představuje hybridní technologii skladování vodíku, která kombinuje velmi nízké teploty blízké bodu varu kapalného vodíku (cca – 253 °C) se stlačením na tlaky běžné pro dnes používané kompozitní tlakové nádrže, typicky okolo 300 bar [2].

Teoretickým cílem této technologie je dosáhnout vyšší hustoty energie na jednotku objemu než u klasicky stlačeného H_2 (CGH_2) – viz Obrázek 11.1 – a zároveň se vyhnout některým problémům kapalného vodíku (LH_2), zejména odpařovacím ztrátám neboli boil-off efektu [3].

Přes svůj technický potenciál však tato technologie zůstává ve velmi rané fázi technologické připravenosti a její reálné využití mimo specifické aplikace, zejména v experimentálních nádržích pro silniční vozidla, je v dohledné době nepravděpodobné [4].

Kryogenně stlačený vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku



OBRÁZEK 11.1: HUSTOTY VODÍKU V ZÁVISLOSTI NA TEPLOTĚ A TLAKU – BMW GROUP [5].

11.1.2 Úroveň technologické připravenosti

Na základě dostupné literatury, patentů a několika demonstračních projektů lze dnes kryogenní stlačený vodík zařadit přibližně na úroveň TRL 3–4 [1]. To znamená, že technologie byla experimentálně ověřena v laboratorním prostředí (proof of concept existuje) a v omezené míře i v pilotním měřítku, ale nebyla dosud demonstrována ve skutečných provozních podmínkách v komerčním měřítku [10].

V kontrastu k tomu stojí stlačený vodík, kde technologie skladování dosahují TRL 9, a kapalný vodík (LH₂), jenž je desítky let používán v kosmonautice či průmyslu a typicky se pohybuje na TRL 8–9 [8].

Kryogenně stlačený vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

11.2 Popis Kryogenně stlačeného vodíku jako alternativní formy přepravy vodíku

Výzkum kryogenního stlačeného vodíku probíhal v minulém desetiletí zejména v rámci amerického programu DOE a na několika univerzitních pracovištích, často formou experimentálních nádrží pro osobní vozidla [12]. Kalifornský Los Alamos National Laboratory a společnosti jako BMW testovaly počátkem desátých let 21. století prototypy nádrží spojujících kryogenní nádrže s tlakem kolem 250–350 bar [2, 5].

Po ukončení těchto projektů se však vývoj výrazně zpomalil. Technologie nezískala průmyslové partnery, kteří by ji posunuli do fáze TRL 5–7, a dnes se výzkum omezuje na materiálové studie a dílčí experimenty [1].

Jednou z klíčových firem, která se problematice dlouhodobě věnuje a která navazuje na zkušenosti společnosti BMW, je německá společnost Cryomotive. Ta sestrojila a testuje hybridní kryogenní nádrž na stlačený vodík typu 3, která funguje při tlaku až 400 bar a teplotách okolo -223 °C [6]. Cryomotive plánuje skladovací nádrže využít pro skladování vodíku na palubě vozidel, prozatím se jí ale nepodařilo nádrže vozidel uplatnit při pilotním testování v plném komerčním provozu [6, 7].

Kryogenně stlačený vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

11.3 Technická a technologická omezení

Ačkoliv kombinace uskladnění vodíku v kryogenním stavu a jeho stlačení může teoreticky zvýšit energetickou hustotu až na či nad úroveň kapalného vodíku, praktická realizace naráží na zásadní bariéry [2]:

- Komplexní konstrukce nádrží: Kryo-kompozitní nádoba musí současně odolávat extrémně nízkým teplotám kolem -250 °C , vysokým tlakům stovek bar a cyklickému namáhání při opakovaných chladicích a tlakových cyklech [10]. Materiály (zejména kompozity a kovové vložky) při takových podmínkách rychle degradují, trpí křehnutím a mikrotrhlinami. Vývoj robustních, cenově dostupných nádrží zatím není vyřešený [8].
- Izolace – kombinace vakuové a vícevrstvé tepelné izolace: Pro minimalizaci tepelného toku musí nádoba obsahovat složitou kryogenní izolaci, která je velmi drahá v porovnání se stlačeným vodíkem (který izolaci nevyžaduje), prostorově náročná a při mechanickém poškození ztrácí funkci, což vede k rychlému ohřevu a nárůstu tlaku [4].
- Boil-off sice klesá, ale nezmizí: Schopnost nádrží pojmout vysoký tlak sice oddálí nutnost odvětrání (a to až v řádech týdnů), ale nezabrání mu, což je zásadní problém pro stacionární skladování či přepravu na dlouhé vzdálenosti [3].
- Regulační a bezpečnostní nejasnosti: Neexistují ucelené standardy pro certifikaci kryo-kompozitních nádrží, testovací postupy ani bezpečnostní limity pro tlak při extrémním ochlazení [9]. Bez těchto technicko-bezpečnostních rámců je industrializace prozatím v nedohlednu.

Kryogenně stlačený vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

11.4 Proč není kryogenní stlačený vodík perspektivní mimo specifické aplikace v dopravě

Přestože technologie vznikla primárně pro použití ve vozidlech s palivovým článkem, kde může přinést vyšší dojezd, její využití mimo tuto oblast je velmi omezené [4]:

- **Nedává ekonomicky smysl v přepravě:** Pro dálkovou přepravu čistého vodíku jsou dnes komerčně dostupné dvě hlavní možnosti: CGH₂ (300–1 000 kg na jeden trailer) a LH₂ trailery s kapacitami okolo 3 tun. Třetí variantou je přeprava plynovody, která je ekonomicky nejvhodnější na vzdálenost tisíců km. Kryogenně stlačený vodík nenabízí žádné zásadní výhody, které by převážily investiční náklady na kryo-tlakové kontejnery a infrastrukturu [1].
- **Nevhodné pro stacionární skladování:** Skladování na týdny či měsíce je kvůli boil-offu a teplotním cyklům nevhodné. Ve srovnání s tím lze CGH₂ skladovat dlouhodobě bez významných ztrát a LH₂ systémy jsou navrženy tak, aby byl vodík zkapalněn a relativně brzy využit [8].
- **Chybí poptávka i průmyslové investice:** Automobilky opustily vývoj této technologie, protože standard 700 bar je technologicky vyřešený a levnější, vývoj nádrží na kryogenní stlačený vodík by vyžadoval masivní investice bez jasné návratnosti a LH₂ systémy mají podobnou energetickou hustotu na kg vodíku a jsou komerčně dostupné [4].

Bez automobilového sektoru neexistuje segment, který by byl ochoten technologii financovat. Kryogenně stlačený vodík je možné získat i z kapalného vodíku přímo na stanici, je tedy nepravděpodobné, že by se takto vodík přímo převážel [12]. Jedná se tak o formu vodíku, která je potenciálně vhodná k využití přímo v nádržích vozidel, což je mimo zaměření této studie. Kryogenní stlačený vodík kombinuje nevýhody obou technologií (vysoké tlaky a nízké teploty) za protislužbu v podobě o něco málo větší energetické hustoty [2].

Kryogenně stlačený vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

11.5 Shrnutí

To vše vede k závěru, že kryogenní stlačený vodík zůstává perspektivně okrajovou technologií s nízkou úrovní TRL, omezenou na výzkumné prostředí [1]. Jeho nasazení mimo experimentální nádrže v automobilovém průmyslu je nepravděpodobné, protože nenabízí zásadní výhody proti alternativám, ale zároveň přináší velmi vysoké technologické, bezpečnostní a ekonomické bariéry. Jako takový se nejvíce jeví jako realistická forma velkokapacitního skladování či přepravy vodíku v energetickém sektoru či dopravním sektoru.

Uvedené závěry naznačují, že kryogenně stlačený vodík představuje technologii s velmi omezeným aplikačním potenciálem, jejíž praktické využití je v současnosti svázáno především s výzkumnými a demonstračními projekty. Pro systematické shrnutí hlavních faktorů, které tuto technologii limitují i případně podporují v rámci budoucího vývoje, je níže uvedena SWOT analýza (Obrázek 11.2). Ta poskytuje přehledné zhodnocení klíčových silných a slabých stránek tohoto přístupu a současně identifikuje vnější okolnosti ovlivňující jeho další perspektivy.

SILNÉ STRÁNKY	SLABÉ STRÁNKY
Delší doba, než je potřeba ventilovat: Když se LH_2 zahřívá, vaří, musí se odvětrat (venting). Když se kryogenně stlačený vodík zahřívá, pouze stoupá tlak, protože nádrž je dimenzována na 350 bar. Nádrž může hypoteticky stát odstavená týdny až měsíce bez ztráty jediného gramu vodíku. Využití zbytkového vodíku: U stlačeného vodíku v nádrži zůstává při nízkém tlaku "mrtvý objem". U kryogenně stlačeného vodíku, je možné z nádrží získat větší množství vodíku bez rizika imploze.	Nízká úroveň TRL: 3–4. Únava vnitřního lineru: Kovový liner uvnitř kompozitní nádrže se při ochlazení smršťuje více než kompozitní obal. Při cyklování teplot a tlaků hrozí delaminace nebo zborcení lineru. Cena systému: Vyžaduje drahé uhlíkové vlákno (jako Typ IV nádrže) plus vakuovou mezeru plus vnější plášť. Jedná se o nejdražší typ nádrže na trhu, který není komerčně dostupný. Neexistují žádné pilotní projekty zaměřující se na vývoj a výzkum skladování kryogenně stlačeného vodíku v podobě stacionárního skladování.
PŘÍLEŽITOSTI	HROZBY
Pro uskladnění nebyly identifikovány žádné konkrétní příležitosti s výjimkou možnosti využít infrastrukturu pro kapalný vodík pro tankování do nádrží vozidel.	Bezpečnost a ztráta vakua: Při průrazu nádrže existuje riziko exploze nejen s ohledem na unikající plyn, ale i s ohledem na tlak.

OBRÁZEK 11.2: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ KRYOGENNĚ STLAČENÉHO VODÍKU.

Kryogenně stlačený vodík jako alternativní forma uskladnění vodíku

Seznam literatury

- [1] U.S. Department of Energy (DOE) – Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office (2020). “Hydrogen Storage Technical Baseline and TRL Assessment.”
- [2] Aceves, S. M. et al. (2014). “High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels.” *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20), 10968–10975.
- [3] Aceves, S. M., Berry, G. D., & Espinosa-Loza, F. (2008). “Thermodynamics of adsorption in cryogenic and compressed hydrogen storage.” *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(24), 8066–8070.
- [4] Ahluwalia, R. K., Hua, T. Q., & Peng, J-K. (2018). “System Level Analysis of Hydrogen Storage Options.” Argonne National Laboratory Report.
- [5] BMW Group (2011). Cryo-compressed hydrogen storage. Conference presentation, International Conference on Hydrogen Safety (ICHS 2011), San Francisco, USA, 14 September.
- [6] Cryomotive (2023). CRYOGAS Hydrogen Storage and Refueling Technology. [Online]. Dostupné z: <https://www.cryomotive.com>
- [7] H2.LIVE (2022). Overview Hydrogen Refuelling For Heavy Duty Vehicles. [Online].
- [8] NREL (National Renewable Energy Laboratory) (2015–2022). “Hydrogen Storage Materials and Technologies Fact Sheets.”
- [9] SAE International (2010). “SAE J2579: Technical Information Report for Fuel Systems in Hydrogen Vehicles.”
- [10] Sandia National Laboratories (2010–2015). “Cryo-Compressed Hydrogen Storage for Vehicular Applications.”
- [11] BMW Group (2006–2012). “BMW Hydrogen 7 / Cryo-Compressed Hydrogen Storage Demonstration.”
- [12] Wipke, K., Ramsden, T., & Sprik, S. (2012). “Controlled Hydrogen Fleet and Infrastructure Demonstration and Validation Project.” NREL Technical Report.

12 Seznam obrázků

Obrázek 2.1: a) Ideální PCT diagram při různých teplotách s odpovídajícím b) van't Hoffovým diagramem a c) reálným PCI s hysterezí a sklonem [3].	12
Obrázek 2.2: SWOT analýza uskladnění metalhydridů jako nosiče vodíku.	48
Obrázek 3.1: Mokrý nízkotlaký plynojem [29].	68
Obrázek 3.2: Suchý nízkotlaký plynojem pístový, typ MAN [31].	70
Obrázek 3.3: Suchý nízkotlaký plynojem pístový, typ Klöne [33].	71
Obrázek 3.4: Suchý nízkotlaký plynojem pístový, typ Wiggins [31].	72
Obrázek 3.5: Membránový plynojem [35; 36].	73
Obrázek 3.6: Sférický tlakový plynojem [37].	74
Obrázek 3.7: Svazek tlakových lahví [45].	76
Obrázek 3.8: Svazek trubkových nádob [42].	76
Obrázek 3.9: Kulovité nádoby [44].	77
Obrázek 3.10: Podzemní zásobníky plynu na území ČR [48].	78
Obrázek 3.11: Blokové schéma parního reformování metanu [56].	82
Obrázek 3.12: Elektrifikované parní reforméry [62; 69].	85
Obrázek 3.13: Autotermní reformér [74].	86
Obrázek 3.14: Schéma palivového článku SOFC využívající metan jako palivo [2].	86
Obrázek 3.15: Schéma příkladu adsorpční separace CO ₂ [79].	88
Obrázek 3.16: Schéma příkladu membránové separace CO ₂ [79].	88
Obrázek 3.17: Ochranný diamant podle normy NFPA 704 pro metan [130].	99
Obrázek 3.18: SWOT analýza uskladnění metanu jako nosiče vodíku.	107
Obrázek 4.1: Struktura toluenu [6].	125
Obrázek 4.2: Porovnání struktur různých derivátů toluene [11], [12], [14], [15], [16], [17].	127
Obrázek 4.3: Blokové schéma procesu.	137
Obrázek 4.4: SWOT analýza uskladnění toluenu jako nosiče vodíku.	154
Obrázek 5.1: SWOT analýza uskladnění plynného vodíku.	181
Obrázek 6.1: Řez vnitřkem skladovacího zařízení na zkapalněný vodík v Kennedyho vesmírném středisku, Zdroj: NASA.	187
Obrázek 6.2: SWOT analýza uskladnění kapalného vodíku.	204
Obrázek 7.1: Princip membránové separace [28].	211
Obrázek 7.2: Schéma technologie PSA [29].	212
Obrázek 7.3: Lokality podzemních zásobníků plynu v ČR [12].	215
Obrázek 7.4: SWOT ANALÝZA USKLADNĚNÍ vodíku ve směsi zemního plynu s vodíkem.	224
Obrázek 8.1: Vizualní příklad skladování amoniaku v tlakové nádrži [16].	234
Obrázek 8.2: Ilustrace a) jednostěnných a b) dvoustěnných chladicích nádrží na amoniak [10].	234
Obrázek 8.3: Rovnovážní složení při rozkladu amoniaku na teplotě při atmosférickém tlaku [22].	237
Obrázek 8.4: Schéma rozkladu amoniaku [24].	238
Obrázek 8.5: Plazmový reaktorový systém pro rozklad amoniaku na vodík [26].	239
Obrázek 8.6: Schéma přenosného systému SOFC na amoniak [29].	241

Obrázek 8.7: a) Schéma palubního zařízení na rozklad amoniaku pro vozidlo s palivovým článkem, PEMFC: Palivový článek s protonově výměnnou membránou, SOFC: Palivový článek s pevným oxidem; b) Průřez membránovým reaktorem z dutých vláken [28].	242
Obrázek 8.8: Schéma bezuhlíkové hybridní elektrické energie z amoniaku a vodíku [6].	244
Obrázek 8.9: SWOT analýza uskladnění vodíku v amoniaku.	256
Obrázek 9.1: Schéma parní reformace methanolu (SRM) [31].....	271
Obrázek 9.2: Aplikace methanolových palivových článků v osobních automobilech, veřejné dopravě, lehkých užitkových vozidlech, těžkých nákladních vozidlech a námořní dopravě [33].	278
Obrázek 9.3: SWOT analýza uskladnění methanolu jako nosiče vodíku.	291
Obrázek 10.1: Zjednodušené schéma reformace H_2 na C_2H_5OH a naopak. V každé fázi je třeba vyčistit vyrobený produkt (ethanol/vodík). Chemické reakce probíhají za relativně vysokých teplot/tlaků a v přítomnosti katalyzátorů.....	298
Obrázek 10.2: Schéma účinnosti přeměny elektrická ENERGIE – H_2 – ETHANOL – H_2 – ELEKTRICKÁ energie. Zdroj obrázku: Autoři textu.....	299
Obrázek 10.3: Nissan e-Bio Fuel-Cell (Nissan Motor Corporation, 2025).....	306
Obrázek 10.4: SWOT analýza uskladnění Ethanolu jako nosiče vodíku.....	317
Obrázek 11.1: Hustoty vodíku v závislosti na teplotě a tlaku – BMW Group [5].....	324
Obrázek 11.2: SWOT analýza uskladnění Kryogenně stlačeného vodíku.	328

13 Seznam tabulek

Tabulka 2.1: Porovnání různých typů metalhydridů podle jejich fyzikálně-chemických vlastností a provozních parametrů.	13
Tabulka 2.2: Porovnání metalhydridových tlakových lahví a lahví pro plyný vodík.	44
Tabulka 3.1: Souhrn výhod a nevýhod skladování ve formě metanu.	64
Tabulka 3.2: Vhodnost technologie pro časový horizont skladování.	65
Tabulka 3.3: Vhodnost technologie pro úroveň řešení.	66
Tabulka 3.4: Mokrý nízkotlaký plynojemy – souhrn výhod a nevýhod.	69
Tabulka 3.5: Suchý nízkotlaký plynojemy – souhrn výhod a nevýhod.	72
Tabulka 3.6: Membránové plynojemy – souhrn výhod a nevýhod.	74
Tabulka 3.7: Tlakové plynojemy – souhrn výhod a nevýhod.	75
Tabulka 3.8: Svazky vysokotlakých tlakových nádob – souhrn výhod a nevýhod.	78
Tabulka 3.9: Zásobníky zemního plynu v ČR v roce 2024 [48; 50; 51].	79
Tabulka 3.10: Podzemní zásobníky plynu – souhrn výhod a nevýhod.	80
Tabulka 3.11: Výčet chemických reakcí na anodě palivového článku SOFC.	87
Tabulka 3.12: Možné využití metanu v dopravních aplikacích [2].	89
Tabulka 3.13: Výroba vodíku v ČR [91; 92].	91
Tabulka 3.14: Technické specifikace SOFC.	94
Tabulka 3.15: Energetická náročnost separace CO ₂	94
Tabulka 3.16: Ekonomické parametry technologií pro zpětnou konverzi vodíku.	95
Tabulka 3.17: Environmentální parametry technologií pro zpětnou konverzi vodíku.	97
Tabulka 4.1: Vlastnost systému toluen – MCH pro různé časové horizonty skladování vodíku.	129
Tabulka 4.2: Technology readiness level (TRL) podle škály EU (0–9), kde 9 = plně komerční provoz.	132
Tabulka 5.1: Hustoty vodíku při různých tlacích a teplotě 15 °C.	166
Tabulka 5.2: Energetická spotřeba pro kompresi vodíku ze vstupního tlaku 0,5 bar(g) na různé tlakové úrovně.	173
Tabulka 5.3: Energetická spotřeba pro kompresi vodíku ze vstupního tlaku 30 bar(g) na různé tlakové úrovně.	174
Tabulka 5.4: Investiční náklady na zásobníky pro různé tlakové úrovně.	175
Tabulka 6.1: Hustoty vodíku při různých tlacích a teplotě 15 °C.	184
Tabulka 6.2: přehled norem a technických doporučení.	202
Tabulka 7.1: Vliv koncentrace vodíku na hustotu směsi.	207
Tabulka 7.2: KAPACITA TRANZITNÍ SOUSTAVY PRO RŮZNÉ KONCENTRACE SMĚSI ZEMNÍHO PLYNU S VODÍKEM.	208
Tabulka 7.3: Objem směsi obsahující 1 kg vodíku při různých tlakových úrovních.	210
Tabulka 7.4: Vliv koncentrace směsi na načerpateľné množství vodíku a dojezd dopravních prostředků.	214
Tabulka 7.5: VLIV KONCENTRACE SMĚSI NA SPOTŘEBU ENERGIE PRO VTLÁČENÍ DO PZP.	216
Tabulka 7.6: VÝVOJ NÁKLADŮ NA SEPARACI VODÍKU PŘI RŮZNÉ KONCENTRACI SMĚSI [7–8, 16–18].	217
Tabulka 8.1: Charakteristiky stlačeného vodíku, kapalného vodíku a kapalného amoniaku [2].	229

Tabulka 8.2: Hustoty amoniaku a vodíku při teplotě 15 °C a při různých tlacích [8, 9].....	230
Tabulka 8.3: Charakteristiky nádrží na skladování amoniaku [5].	233
Tabulka 8.4: Charakteristiky dvoustěnné skladovací nádrže amoniaku „Kelímek v nádrži“ [17]....	235
Tabulka 8.5: Porovnání reaktorů pro rozklad amoniaku [19, 25].	238
Tabulka 8.6: Parametry palubního modulu na rozklad amoniaku pro moduly 3x3 a 4x4 [28].	243
Tabulka 8.7: porovnání účinnosti rozkladu amoniaku pro různé konfigurace procesu [33].	246
Tabulka 8.8: Porovnání nákladů na tlakové a chlazené nádrže na skladování amoniaku.	247
Tabulka 8.9: Porovnání investičních nákladů na skladovací nádrže na amoniak v různých zemích [16].	248
Tabulka 9.1: Charakteristiky stlačeného vodíku, kapalného vodíku a kapalného methanolu.	261
Tabulka 9.2: porovnání metod reformování methanolu.	270
Tabulka 9.3: Souhrn klíčových parametrů procesu SRM [30].....	271
Tabulka 9.4: Shrnutí charakteristik, provozních parametrů, výhod a omezení reaktorů [30].	273
Tabulka 9.5: Klíčová technická omezení pro skladování methanolu.	288
Tabulka 10.1: Bezpečnostní požadavky jednotlivých legislativ.	311
Tabulka 10.2: Tabulka norem s jejich oblastmi použití.....	312