

ODORIZACE VODÍKU

Roman Vokatý, Tomáš Hlinčík, Jan Hadrava, Daniel Tenkrát

*VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší
roman.vokaty@vscht.cz*

Moderní energetické koncepce počítají se širokým využitím vodíku. Rozvoji však brání nutnost zabezpečení maximální bezpečnosti vycházející ze zcela specifických a vysoce rizikových vlastností vodíku. Tento článek je zaměřen na problematiku zajištění bezpečnosti vodíkových technologií s využitím odorizace. Především se zaměřuje na směsi bezsírých látek, konkrétně akrylátů, jejichž vlastnosti splňují náročné požadavky na odoranty a zároveň nezpůsobují otravu katalyzátorů. Dále je v článku popsána problematika spojená se skladováním odorizovaného vodíku za pomoci kovových hydridů, kryogenního a vysokotlakého skladování.

Došlo 15. 1. 2012, přijato 9. 3. 2012

1. Úvod

K úspěšnému rozvoji vodíkového hospodářství, které by zvláště v blízké budoucnosti mělo nabírat na intenzitě, je nutné nejprve vyřešit problémy s bezpečnou přepravou, skladováním a využitím vodíku. Úspěšné zvládnutí těchto problémů je základním předpokladem k širokému využití vodíku v nových energetických systémech.

Možností, jak docílit zvýšení bezpečnosti při přepravě vodíku, popř. skladování tohoto plynného paliva, existuje několik. Mezi dvě nejdůležitější patří použití vodíkových senzorů a využití odorizace.

Tento článek se úzce zaměřuje právě na problematiku odorizace. Ta se již dlouhé desítky let aplikuje v oblasti zemního plynu a LPG. Zásadní výhodou odorizace je přímé působení na lidský smysl – čich, a to v takové míře, aby při úniku plynu byla možná jeho detekce v hlubokém předstihu před dosažením dolní meze výbušnosti (viz tab. 1). Pokud se aplikují požadavky platné pro odorizaci zemního plynu, je nezbytné, aby použitý odorant dosáhl varovného stupně (tzn. jasně identifikovatelný a způsobil obranné jednání u většiny vzorku populace) již při 1/5 dolní meze výbušnosti. To znamená nejpozději při koncentraci 0,8 % H₂ ve směsi se vzduchem.

Problematika odorizace vodíku je především diskutována ve spojení s palivovými články, na jejichž činnost má přítomnost většiny dnes používaných odorantů silně negativní vliv. Zásadní problém představují zvláště sloučeniny síry, které jsou součástí nejpoužívanějších odorantů. Ta působí jako silný katalytický jed na anodách palivových článků. Zde jeden atom síry fyzikálně (trojdimenzionálně) blokuje tři až čtyři atomy kovu (katalyzátoru). Svoji silnou chemickou vazbou rovněž ovlivňuje sousední atomy a jejich schopnost adsorbovat a rozkládat molekuly reaktantu. Změna povrchové struktury má za následek snížení difuze, dále pak adsorbování reaktantů a následné snížení výkonu palivového článku [1]. Tento fakt podněcuje výzkum nových látek, především pak „S-free“ (bezsírných) odorantů, který si klade za cíl negativní dopady odorantů na výkon a ži-

votnost palivových článků značně zredukovat, a společně s moderními palladiovými senzory zajistit bezpečný rozvoj vodíkových technologií.

Tab. 1 Přehled vlastností vodíku (101,3 kPa, 20 °C)

Dolní L _D (% obj.)	4,00
Horní L _H (% obj.)	72,4
Q _s (MJ/kg)	141,6
Q _i (MJ/kg)	119,5
Samozápalná teplota (°C)	585
Difuzivita (cm ² /s)	0,61

2. Vlastnosti odorantů

Vzhledem k náročným podmínkám panujícím během distribuce a uskladňování vodíku jsou na použitelné odoranty kladeny vysoké nároky. V potaz musí být brány ekonomické faktory, technická proveditelnost, výrobní náklady a fyzikálně – chemické vlastnosti.

Klíčové vlastnosti odorantu jsou následující:

- Nízká rozpustnost ve vodě
- Požadavek na minimální tlak par
- Dobrá oxidační stabilita
- Požadavek na minimální mez detekce
- Požadavek na minimální difuzivitu
- Dobré spalovací vlastnosti
- Nízká toxicita odorantů
- Netoxicity produktů spalování

2.1. Stanovení olfaktometrické síly

Před používáním odorantu je třeba stanovit jeho olfaktometrickou sílu, tedy minimální koncentraci, při níž je konkrétní látka rozpoznána průměrnou osobou. Matematická definice je vyjádřena jako záporný dekadický logaritmus minimální koncentrace odorantu vyjádřený v objemovém zlomku (φ):

$$\text{pOI} = -\log\varphi \quad (1).$$

Z rovnice 1 plyne, že olfaktometrický faktor: 0,6 a 9 odpovídá následujícím mezím detekce: bez zápachu, ppm resp. ppb [2].

Látky, které při malých koncentracích nejsilněji působí na lidský čich, jsou selenoly, selenidy, sulfidy a thioly (viz tab. 2). Tato skutečnost odpovídá podobným fyzikálně – chemickým vlastnostem obou prvků (S, Se). Pokud je intenzita zápachu sloučenin síry a selenu porovnávána s průmyslově rozšířenou látkou, jakou je aceton, je v případě těchto sloučenin o více jak čtyři řády vyšší.

Tab. 2 Přehled olfaktometrických faktorů [2]

Sloučenina	pOI
Ethylselenol	10,74
Diethylselenid	9,13
Dimethylsulfid	8,65
Terc. Butylmerkaptan	9,48
Isobutylmerkaptan	8,95
Aceton	4,84

3. Druhy odorantů

Specifické požadavky na výběr odorantu značně vymezují spektrum vhodných látek. Další markantní omezení pramení ze způsobu využití vodíku. V případě moderních procesů, jakým je například uskladňování vodíku v hydridech kovů či použití jako zdroje energie v palivových článcích, se přítomnost určitých komponent, zejména těch sirných, projevuje snížením účinnosti a výkonu [1]. Dle nejnovějších poznatků se v těchto moderních technologiích jeví vhodné použití tzv. „S-free“ odorantů. Ty jsou založeny na bázi kyslíkatých sloučenin (deriváty karboxylových kyselin, vyšší alkoholy, estery, aldehydy). Další výhodou těchto látek v porovnání s konvenčními sirnými odoranty je jejich nízká mez detekce (obr. 1). Společně s S-free odoranty jsou předmětem výzkumu rovněž látky, u kterých se předpokládají podobné vlastnosti jako u akrylátů. Konkrétně se jedná o dusíkaté sloučeniny a organoselenoidy [4,5].

3.1. Kyslíkaté odoranty

Předmětem výzkumu využití kyslíkatých látek jako odorantů vodíku jsou následující skupiny látek:

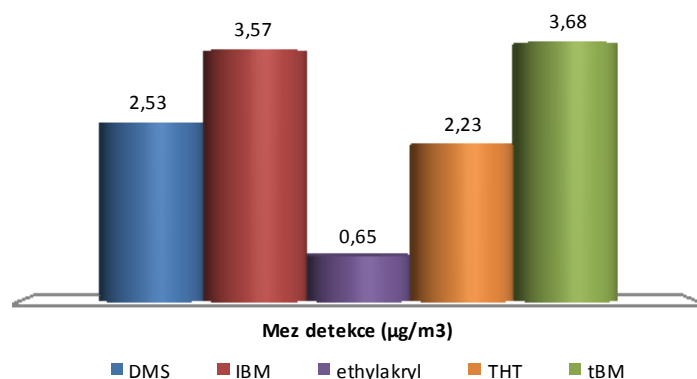
- C₁ – C₆ alkyl estery kyseliny akrylové
- C₅ alkyl estery kyseliny octové
- Inden
- C₃ – C₄ aldehydy

Výzkumy poukazují na nedostatečnou stabilitu směsi a nutnosti jejího zlepšení přidáním antioxidantu, jakým je hydroxytoluen či vitamin C. Největším problémem, na který upozorňuje Flynn [3], je nedostatečná chemická stabilita alkyl esterů, která se může negativně projevit zvláště při přečerpávání vodíku, kdy teplota může dosahovat až 85°C. Navzdory tomuto faktu byly Braunem [5,7] testovány směsi (A, B) alkyl esterů kyseliny akrylové (tab. 3), isopentylesteru v případě směsi A, který byl v případě směsi B nahrazen indenem.

Tab. 3 Složení směsí [5,7]

Směs A		Směs B	
Látka	% hm.	Látka	% hm.
Etylakrylát	59,9	Etylakrylát	59,9
Metylakrylát	30,0	Metylakrylát	30,0
Isopentylacetát	5,0	Inden	5,0
Propionaldehyd	5,0	Propionaldehyd	5,0
Butylhydroxytoluen	0,1	Butylhydroxytoluen	0,1

Během tohoto experimentu bylo použito 50 mg této směsi na každý kilogram vodíku. Následně byl vodík s odorantem stlačen na 80 MPa. Při tomto tlaku byl vodík ponechán po dobu 3 měsíců při konstantních teplotách 25 a 80 °C. Po uplynutí této doby byl plyn ochlazen na 20 °C a expandován na 100 kPa. Následně byla provedena olfaktometrická zkouška, během které nebyl zaznamenán rozdíl čichového prahu před a po simulaci skladování [7].



Obr. 1 Přehled mezí detekce [6]

Pro směsi A i B bylo jako ideální množství odorantu plynu v potrubí určeno rozmezí 1,8–5,5 mg/m³. Mez detekce v případě směsi A byla stanovena na 36,9 ng/m³ a pro směs B na 112 ng/m³.

4. Vliv odorantu na uskladnění vodíku

Uskladňování vodíku a jeho následné využití v palivových článcích jsou odvětví vodíkového hospodářství, které je ve spojení s odoranty považováno za nejvíce problematické. Během skladování vodíku dochází k interakcím vodíku s odorantem, které ovlivňují vlastnosti odorantu i samotné skladování. Následné komplikace, popsané v kapitolách 4.1, 4.2, 4.3, se odvíjejí od druhu a podmínek skladování.

4.1. Kryogenní skladování

Kryogenní skladování vodíku (obr. 2) umožňuje rapidní zvýšení hustoty uložené energie. Kapalný vodík při -253 °C, 101,3 kPa zabírá 848 krát méně prostoru než plynný vodík při 20 °C a 101,3 kPa. Obsah energie 1 litru kapalného vodíku je zhruba 8,5 MJ, což je zhruba čtyřikrát méně v porovnání s benzínem [8]. Největší nevýhodou této metody jsou vysoké ztráty během procesu zkapaňování, které dosahují 30 % [9].

V průběhu kryogenního skladování nastává komplikace vycházející z rozdílných bodů varu a tání. Během chlazení odorant kondenzuje a tuhne za vyšších teplot než vodík. Tím se značně snižuje jeho tlak par v plynu. Při odebrání vodíku zůstává odorant v pevném stavu a odcházející plyn zůstává neodorizován.

4.2. Stlačený plyn

Při skladování stlačeného vodíku vzniká méně problémů, než při skladování kryogenním či absorpčním. Používaná technologie je velmi podobná technologii používané při stlačování zemního plynu, nicméně stlačený vodík je skladován při vyšším tlaku (35 - 70 MPa) [9].

Při stlačování vodíku dochází ke změnám fázových rovnováh. Se vzrůstajícím tlakem dochází

k nasycení plynu odorantem a k jeho kondenzaci. Odběr vodíku z dvoufázového systému vede ke snížení koncentrace odorantu ve výstupním plynu. Tomuto problému lze předejít použitím vhodného odorantu, jehož koncentrace ve vodíku by zaručila detekci netěsnosti a zároveň by při vysokém tlaku nedocházelo k nasycení a kondenzaci.

4.3. Skladování v kovových hydridech

Moderní možnosti skladování vodíku nabízí využití speciálních kovových slitin skládajících se z Al, La, Ni či Pt. Vodík je přiváděn na slitinu za zvýšeného tlaku (< 5 MPa). Následně dochází ke katalytickému štěpení molekuly vodíku. Vzniklé atomy vodíku jsou ukládány do krystalické mřížky. Jakmile dojde k dosažení limitní koncentrace vodíku v kovové struktuře a nasycení, začíná se tvořit chemická vazba mezi kovem a vodíkem, čímž vznikají hydridy.

Fáze ukládání vodíku má exotermický charakter. Ukládání vodíku do kovových hydridů je nejbezpečnější formou jeho skladování. Problémy ovšem vyvstávají z relativně nízké úložné hustoty (cca. 5 % hm. H₂ vztažené na hmotnost skladovacího materiálu). Dále je tento skladovací systém velmi náchylný na nečistoty. Kovové hydridy tvořené přechodnými kovy a kovovými komplexy mohou reagovat se sirnými látkami a vytvářet nežádoucí stabilní kovové sulfidy. Ty obsazují reakční plochu na povrchu hydridů, což má za následek výrazné snížení adsorpce a desorpce vodíku. Podobně jako sirné sloučeniny působí nenasyčené uhlovodíky, alkoholy, organické kyseliny a aminy.

Další problém týkající se skladování odorizovaného vodíku v kovových hydridech vychází z možné separace odorantu a vodíku. Je-li odorant inertní látkou, dochází k jeho vylučování vlivem adsorpce vodíku, což má za následek jeho silné zkoncentrování. Při desorpci vodíku zpočátku obsahuje odebraný plyn vyšší koncentraci odorantu než plyn před adsorpcí. Naopak v případě následných odběrů je koncentrace odorantů velmi malá nebo odorant ve vodíku zcela chybí.



Obr. 2 Schéma nádoby na kapalný vodík [9]

Při absorbování odorantu spolu s vodíkem, nastává komplikace vycházející z rozdílné kinetiky adsorpce obou látek. Pokud je odorant adsorbován silněji než vodík, je jeho koncentrace v odebíraném plynu nižší. Je-li odorant adsorbován slaběji než vodík, je jeho koncentrace při počátečním odběru znatelně vyšší než v původním plynu, naopak u koncových odběrů je koncentrace odorantu velmi nízká [10].

5. Detektory vodíku

Náročné bezpečnostní postupy, jež jsou nedílnou součástí procesů vodíkového hospodářství, bývají doplněny vodíkovými senzory. Ty jsou součástí řady bezpečnostních kroků, jakým je například automatické vypnutí v případě zjištěného úniku.

Největší potenciál je vkládán do senzorů využívající palladium. Unikátní je především jeho vysoká selektivita pro vodík, spolehlivost a dále skutečnost, že palladiové senzory, na rozdíl od ostatních druhů senzorů, nepotřebují ke svému provozu kyslík.

Detekce vodíku palladiovým senzorem má stupňový průběh. V prvním kroku je molekula vodíku na povrchu palladia disociována na elementární vodík. Tento jev rozhoduje o rychlosti odezvy detektoru. Následuje druhý krok spočívající v difuzi elementárního vodíku do palladiové mřížky, čímž je dosaženo expanze mřížky a změny fáze. Právě fázový přechod z α vodivé fáze na β méně vodivou fázi palladia je základním principem vodíkového senzoru [11].

6. Závěr

Aplikace odorantů do skladovaného a přepravovaného vodíku by vedla ke zvýšení současného stupně bezpečnosti ve vodíkové infrastruktuře. Na druhou stranu při použití kombinace vodíku a odorantu zaručující nízkou mez detekce vyvstává řada technologických problémů. Pro odvětví vodíkového hospodářství využívající katalytické procesy se jako možnost zvýšení bezpečnosti jeví implementace kyslíkatých odorantů. Jedná se především o kombinaci esterů kyseliny akrylové. Tyto látky jsou například již testovány na některých místech distribuční soustavy zemního plynu v České republice a zároveň splňují náročné požadavky na vodíkový odorant.

Zcela zvláštní kapitolou vodíkového hospodářství je uskladňování vodíku. Tato problematika je ve spojení s odoranty považována za prakticky neslučitelnou. Zásadní obtíže pramení z naprosto odlišných fyzikálních vlastností vodíku a odorantu, především teploty tání a tlaku par.

Z tohoto pohledu je tedy nutné uplatňovat metody, které dávají odorant až do vodíku odebíraného ze skladovacího zařízení a ty, které zaručí odorizaci vodíku v případě havárií a úniků z těchto technologií. Mezi ně můžeme zařadit vhodně konstruované dvojité pláště skladovacích nádrží či různé aplikace tzv. inteligentních nátěrů.

V technologickém měřítku jsou největšími konkurenty vodíkových odorantů moderní detektory vodíku na bázi palladia. U senzorů odpadají největší negativa odorantů, mezi něž spadá ovlivnění technologických procesů, změna fyzikálně-chemických vlastností a subjektivní vnímání pachu. Na druhou stranu senzory nezaručují nepřetržitou činnost. Existuje u nich možnost poruchy a je tedy nutnost zálohy a zdroje elektrické energie, což znatelně zvyšuje náklady. Optimální variantou pro zvýšení bezpečnosti provozu vodíkových procesů je kombinace odorizace společně s detektory.

Seznam zkratk

DMS	dimethylsulfid
IBM	isobutylmerkaptan
THT	tetrahydrothiofen
TBM	Terc. Butylmerkaptan

Poděkování

Práce byla realizována s podporou Projektu výzkumu a vývoje MPO č. FR-TI2/442.

Literatura

- SCHUBERT, S.; et al. Characterization of sulphur poisoning of anodes in single-cell SOFC stacks using impedance spectroscopy. http://www.fuelcon.de/cms/uploads/tx_sbdownloader/Lit0364_01.pdf. (accessed 5.3.2012).
- FLYNN P. Hydrogen odorants and odorant selection method. United States 2011/0121237. 2011-05-26.
- FLYNN P. Hydrogen Odorization. United States 2010/0171079. 2010-07-08
- PURY, P. Methods of Hydrogen Leak Detection. Chemical industry digest, 2006, vol. 19, p. 70–78
- BRAUN N. Odorant for hydrogen based on acrylate and indene. United States 2009/0283722. 2009-11-19.
- 2010 Respirator Selection Guide. http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSu7zK1fslxtUOxmG4x_Sev7qe17zHvTSevTSeSSSSSS-- (accessed Jan 11, 2012).
- BRAUN N. Odorant for hydrogen based on acrylate and amylacetate. United States 2009/0224205. 2009-09-10.
- Fuel cell energy safety, 2001. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies Course Manual. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/h2_manual.html (accessed Jan 01, 2012).
- Gaseous and Liquid Hydrogen Storage, 2008. EERE. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen_storage.html (accessed Nov 20, 2011).

10. KOPASZ, J. P. Fuel cells and odorant for hydrogen. HYDROGEN ENERGY, 2007, vol. 32, p. 2527–2531.
11. GUPTA, R. B. Hydrogen Fuel: Production, Storage, and Transport. 1st ed. 2008. ISBN 978-1-4200-4575-8.

Summary

*Roman Vokatý, Tomáš Hlinčík, Jan Hadrava
and Daniel Tenkrát*

*Institute of Chemical Technology, Prague,
Department of Gas, Coke and Air Protection*

Hydrogen Odorization

Safety is the major issue connected with the further development of hydrogen technologies. Due to hydrogen's unique properties such as the wide flammability range of hydrogen-air mixtures and to leakage issues, multiple levels of protection are required. One level of protection involves the use of odorization. This paper describes the properties of sulfur-free compounds suitable for use of odorants. The problems associated with storage of odorized hydrogen are also discussed.