Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego

Rzeczpospolita Polska

Dofinansowane przez Unię Europejską

POLITECHNIKA GDAŃSKA

Platforma PGEDU+: Rozwój kwalifikacji i kompetencji osób dorosłych

Metody magazynowania wodoru

dr inż. Adam Kielak

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021 - 2027

POLITECHNIKA GDAŃSKA

Zawartość wykładu

1. Wprowadzenie
2. Właściwości fizykochemiczne wodoru
3. Magazynowanie wodoru w stanie gazowym
4. Magazynowanie wodoru w stanie ciekłym
5. Magazynowanie wodoru w związkach chemicznych (nośniki wodoru)

POLITECHNIKA GDAŃSKA

1. Wprowadzenie

- Wodór – podstawowy składnik materii wszechświata
- Gaz stosowany w przemyśle chemicznym i spożywczym, w produkcji półprzewodników, w spawalnictwie, w energetyce, w napędzie rakietowym i w technologiach nuklearnych
- Źródło czystej energii – pierwiastek o kluczowym znaczeniu w transformacji energetycznej
- Magazynowanie – kluczowy element wykorzystania wodoru

Wybrane własności chemiczne

- Liczba atomowa: 1
- Masa atomowa: Około 1.00784 u
- Elektroujemność: 2.20 w skali Paulinga
- Konfiguracja elektronowa: $1s^1$
- Tworzenie wiązań kowalencyjnych (H_2O; CH_4)
- Gaz palny
- Silny reduktor
- Bierze udział w reakcjach katalitycznych

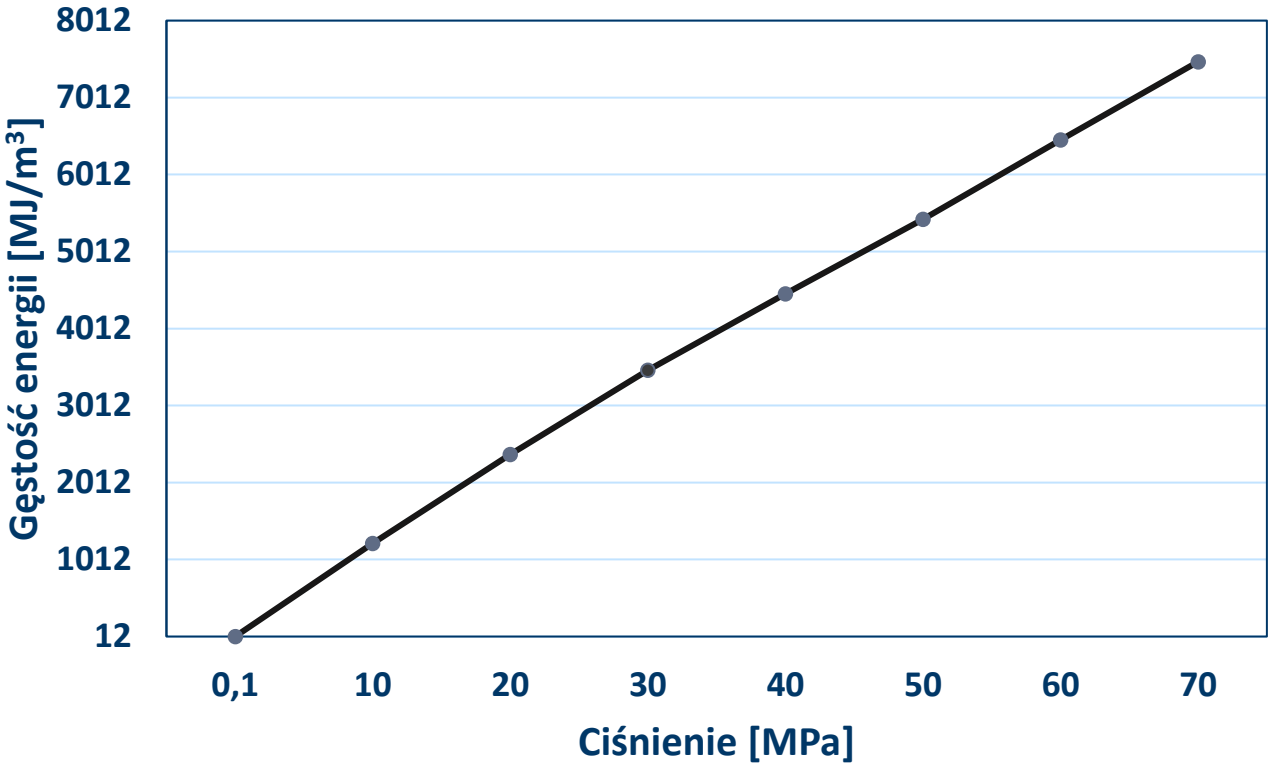
Wybrane własności fizyczne (1)

- Gaz o wysokiej ściśliwości
- Bezbarwny, bezwonny i nietoksyczny
- Temperatura skraplania w warunkach normalnych - 20,28 K
- Gęstość - 0,0898 kg/m^3
- Gęstość względem powietrza - 0,07
- Temperatura samozapłonu - 848,15 K
- Temperatura płomienia adiabatycznego spalania - 2400,15 K
- Barwa płomienia - błękitna w świetle prawie niewidoczna

Wybrane własności fizyczne (2)

- Granice wybuchowości mieszaniny z powietrzem - 4 - 75%
- Ciepło właściwe - 14304 J/(kg·K)
- Ciepło spalania - 142 MJ/kg
- Wartość opałowa - 120 MJ/Kg
- Liczba Wobbego - 41,51 MJ/Nm^3
- Przewodnictwo cieplne - 0,1815 W/m·K
- Współczynnik Joule'a-Thomsona – ujemny
- Wysoka prędkość dyfuzji

Ilość energii zgromadzonej w wodorze w zależności od ciśnienia

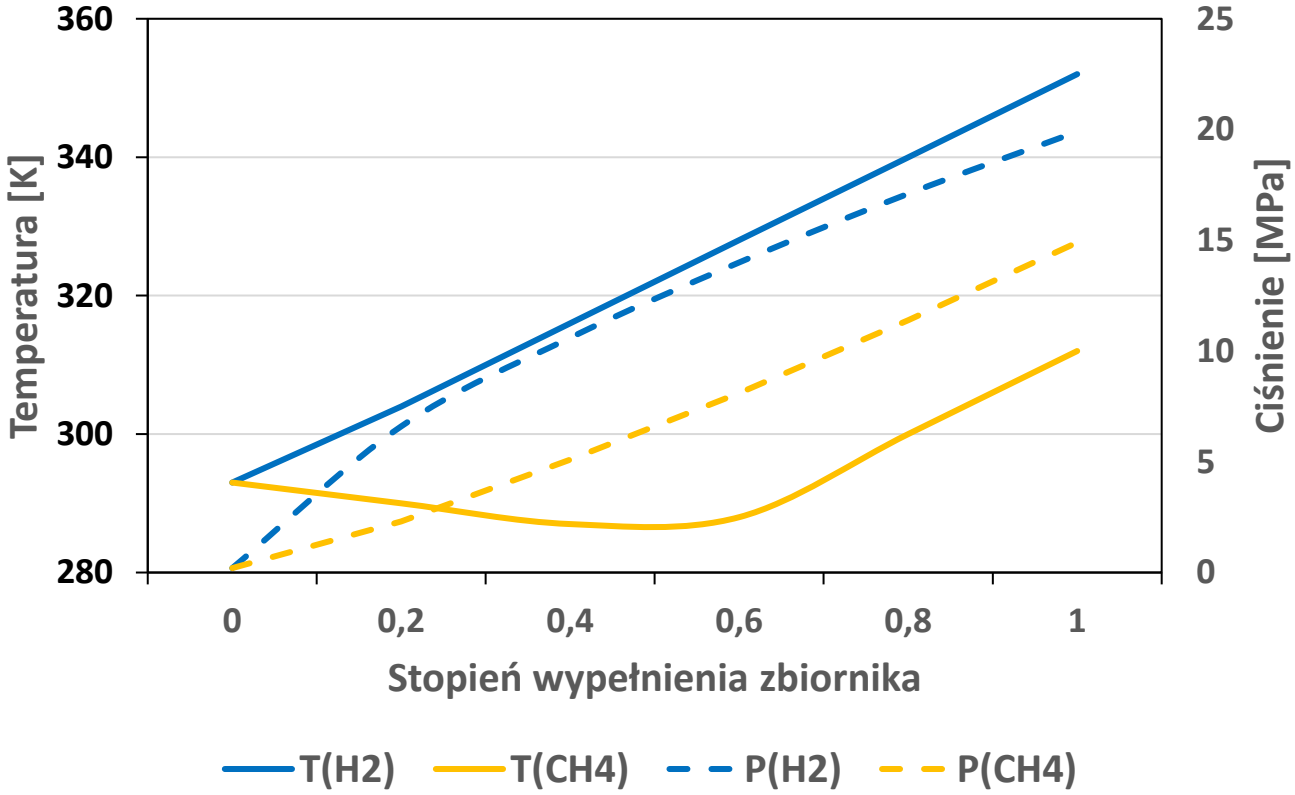


Rys.1 Gęstość energii w zależności od ciśnienia.

$$\rho = \frac{PM}{ZRT}$$

$$E = \rho \cdot H$$

Zjawiska termodynamiczne podczas napełniania zbiorników



$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\Upsilon-1}{\Upsilon}}$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

Rys.2 Zjawiska termodynamiczne podczas napełniania zbiornika wodorem.

Zjawiska termodynamiczne podczas napełniania zbiorników (2)

- **Równanie adiabatyczne dla gazu rzeczywistego**

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\Upsilon-1}{\Upsilon}} \cdot \frac{Z_2}{Z_1} \quad ; \quad \Upsilon = \frac{c_p}{c_v}$$

Υ – wykładnik adiabaty (dla wodoru ok. 1.41)

Z – współczynniki ściśliwości wodoru (zależne od p i T)

- ***Równanie stanu gazu rzeczywistego***

$$pV = ZnRT$$

n – liczba moli gazu

Zjawiska termodynamiczne podczas napełniania zbiorników (3)

- **Adiabatyczny proces napełniania**

Dla tankowania od zera (początkowy stan próżniowy)

$$T_2 = \frac{c_p}{c_v} T_i$$

Dla tankowania zbiornika częściowo napełnionego (od ciśnienia p_1)

$$T_2 = \frac{p_2 T_i T_1 c_{p_i} + a p_1 p_2 T_1 c_{v_1}}{p_2 T_1 c_{v_2} + a p_1 p_2 c_{v_2} - p_1 T_1 c_{v_1} + p_1 T_i c_{p_i}}$$

T_i - temperatura wlotowa gazu

a - parametr korekcji gazu rzeczywistego (dla wodoru ≈ $1{,}9155 \times 10^{-6}$)

Zjawiska termodynamiczne podczas napełniania zbiorników (4)

- **Równanie energii dla układu zamkniętego**

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{m}_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + g z_i\right)$$

Jeśli założymy brak strat ciepła i brak pracy zewnętrznej

$$\frac{dE}{dt} = \sum \dot{m}_i h_i$$

z_i - wysokość punktu względem przyjętego poziomu odniesienia

h_i - entalpia dopływającego gazu

Butle: typ 1

Materiał: stal chromowo-molibdenowa (EN 10297-1), manganowo-węglowa (EN 10083-3), aluminium 6061 (Al-Mg-Si-Cu, EN AW-6061), 6351 (Al-Si-Mg, EN AW-6351)

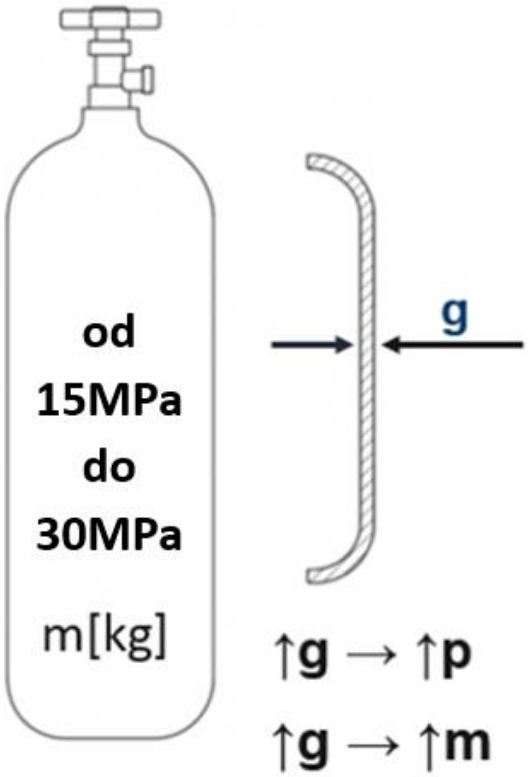
Zalety: trwałe i odporne na uszkodzenia fizyczne, prosta konstrukcja, niski koszt i dojżała technologia produkcji

Wady: ciężar, co ogranicza ich mobilność, podatność na korozję wodorową szczególnie przy ciśnieniach powyżej 30MPa

Butle: typ 1



Rys.3 Butle typu 1 [1].



Rys.4 Butle typu 1 - parametry.

Butle: typ 2

Materiał: rdzeń - stal, aluminium (analogicznie do typu 1), oplot częściowy - kompozyt (włókna: węglowe, aramidowe (Kevlar), szklane)

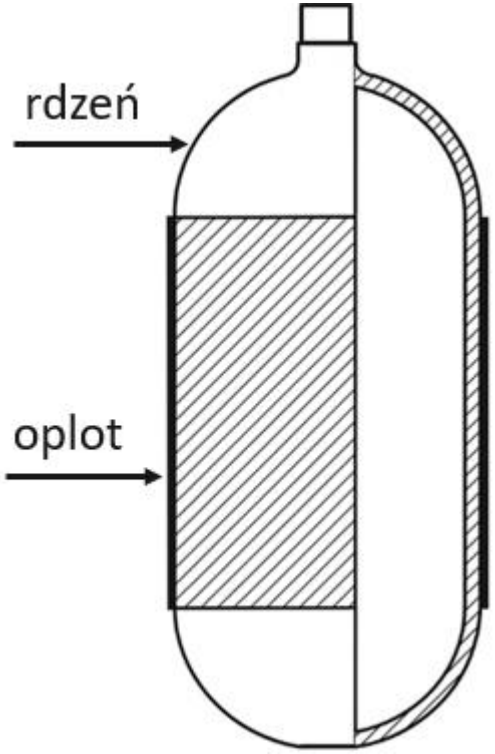
Zalety: Redukcja masy (30 - 40%) przy zachowaniu pojemności i wartości ciśnień roboczych, trwałość, wytrzymałość mechaniczna, odporność zmęczeniowa

Wady: wzrost kosztów produkcji, możliwa degradacja kompozytu, utrudniony recykling

Butle: typ 2



Rys.5 Butla typu 2 [2].



Rys.6 Butla typu 2 - budowa.

Butle: typ 3

Materiał: rdzeń (liner) - stopy aluminium z magnezem, krzemem lub cynkiem, oplot całkowity - kompozyt

Zalety: niska masa (50 - 70% lżejsze niż butle typu 1), bardzo wysokie wartość ciśnień roboczych (70MPa i więcej), odporne na korozje, większa odporność zmęczeniowa

Wady: spadek odporności na uszkodzenia mechaniczne, wzrost kosztów produkcji, podatność na starzenie kompozytu, złożony proces produkcji

Butle: typ 4

Materiał: rdzeń (liner) - tworzywo sztuczne HDPE, PA, PP, oplot całkowity - kompozyt, zewnętrzna powłoka ochronna - warstwa tworzywa sztucznego lub gumy

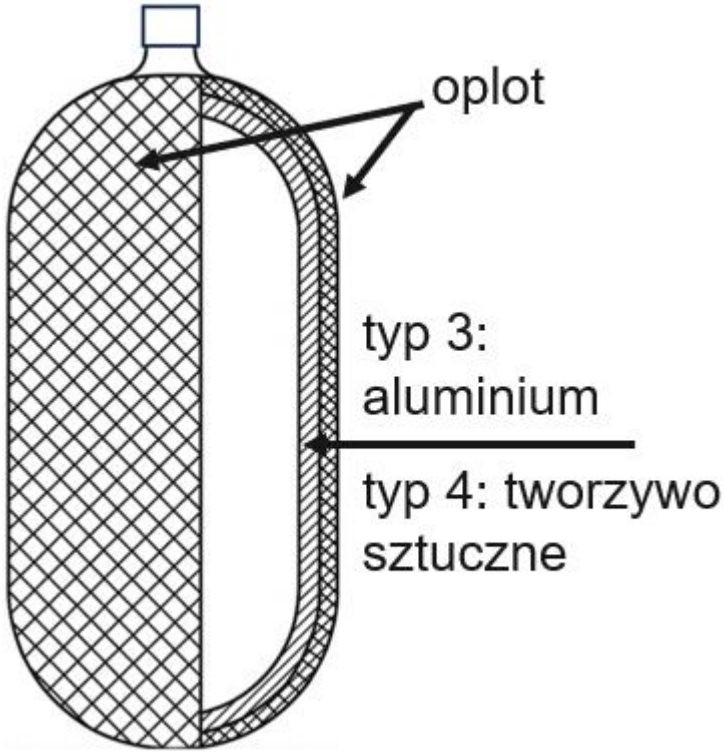
Zalety: ultra lekka, wartości ciśnień roboczych 70MPa i więcej, brak efektu zmęczenia materiału, łatwiejsze formowanie skomplikowanych kształtów

Wady: cena, podatność na uszkodzenia mechaniczne, wrażliwość na temperaturę

Butle: typ 3 i 4



Rys.7 Oplot całkowity butli typu 3 i 4 [3].



Rys.8 Butle typu 3 i 4 - budowa.

Wiązki butli – typowe parametry

Ciśnienie robocze: od 20 do 70MPa (najczęściej 35MPa lub 45MPa)

liczba butli: zwykle 6, 9, 12 lub 16 (np. 12 × 50l)

Zalety: standaryzacja wymiarów i konstrukcji, łatwy transport, proste skalowanie pojemności

Wady: ograniczona elastyczność ciśnień, ryzyko utraty całej objętości podczas awarii, duża masa szczególnie przy zastosowaniu butli typu 1

Wiązki butli – magazyn wodoru



Rys. 9 Magazyn wodoru.



Rys.10 Połączenie butli w wiązce.

Butlowazy



Rys.11 Naczepa do transportu i magazynowania wodoru [4].

Butlowazy – typowe parametry

Ciśnienie robocze: 20MPa - 50MPa

Pojemność całkowita: 2500l - 12000l

liczba cylindrów: zazwyczaj 9 - 20 butli lub 6 - 12 rur typu liner

Masa wodoru: 200kg - 1200kg

Masa naczepy: butle lub rury stalowe 20t - 28t, butle lub rury kompozytowe 10t - 16t

Butlowozy/kontenery





Źródło: https://gaznet-megc.com/el/

Rys.12 Naczepa kontenerowa do transportu i magazynowania wodoru.

Zbiorniki monolityczne



Rys. 13 Sferyczny magazyn wodoru [4].



Rys. 14 Cylindryczne magazyn wodoru [4].

Zbiorniki monolityczne

Sferyczne:

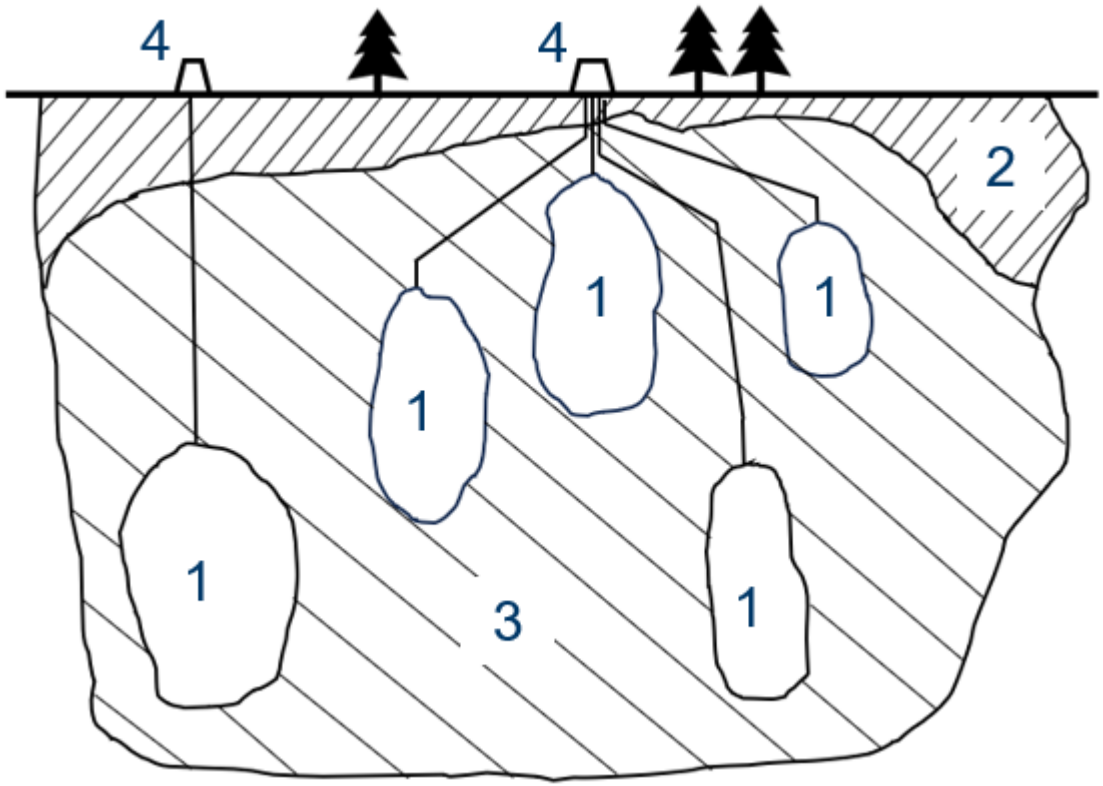
- objętość robocza: 300 - 3000m³ (rzadko do 6 000 m³),
- ciśnienie robocze: 20 - 35MPa,
- materiał: Stale niskowęglowe/niklowe z powłoką anty H_2,

Cylindryczne poziome/pionowe:

- Objętość robocza: 5 - 500m³,
- Ciśnienie robocze: 30 - 70MPa,
- Materiały: Stale A517, 34CrMo4 lub maraging np. 18Ni(300).

Magazyny kawernowe

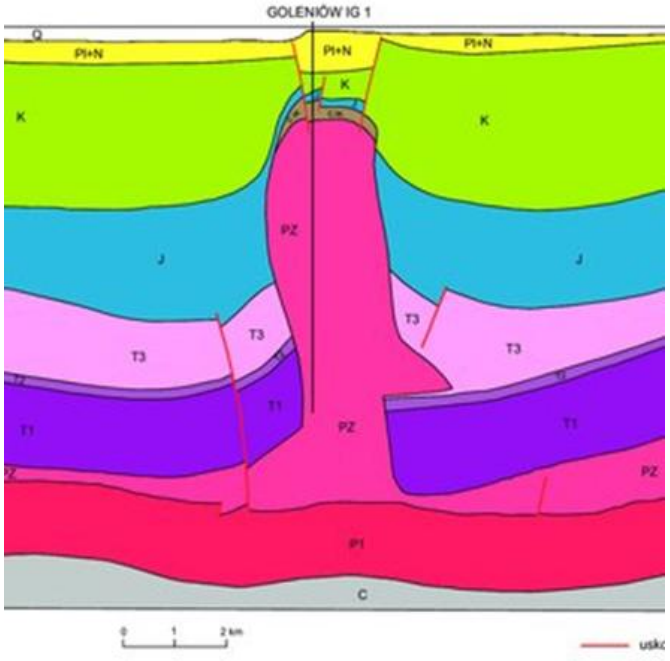
1. Kawerna
2. Grunt
3. Wysad solny
4. Instalacja naziemna



Rys. 15 Magazyn kawernowy.

Wysady solne

- **Typowe parametry wysadów:**
- średnice: 0,5 - 3km (u podstawy),
- wysokość: 1 - 5km,
- głębokość stropu: 200 - 1500m pod terenem,
- mineralogia: halit (>90 %), anhydryt, dolomit, ilaste interwały.



Rys. 16 Wysad solny Goleniów [5]

- **Właściwości soli**: przepuszczalność (<10^{-13} mD), sól płynie i uszczelnia mikropęknięcia, brak reakcji z H_2

foto

Kawerny solne - budowa

Eluacja: wypłukiwanie halitu (NaCl) wodą, formowanie kształtu

kształt: wrzecionowaty lub gruszkowaty, średnica 60 -100m, wysokość 200 - 400m, objętość 200000 - 800000m³

głębokość: obecnie preferowana między 600 a 1400m

ciśnienie: 80 - 85% ciśnienia geostatycznego, zwykle 18 - 25MPa przy głębokości 800 - 1200m

Przykładowe projekty PKMH_2

Instalacja	Głębokość stropu [m]	Pojemność [Mm^3]	Zakres p [MPa]	Status
Etzel H2Cast (DE)	850	0,55	8 – 20	Pilot (dostosowanie kawern CH_4)
Zuidwending (NL)	800	0,30	7 – 18	Demonstrator
Clemens Dome (USA, TX)	900	1,0	9 – 18	Wykorzystuje kawernę po LPG
ACES Delta (USA, UT)	1100	2 × 4,5	11 – 22	W budowie

Magazynowanie wodoru w geologicznych strukturach porowatych

- Wodór magazynuje się w naturalnych formacjach geologicznych o wysokiej porowatości i przepuszczalności, np.:

- warstwy piaskowców,
- wyeksploatowane złoża gazu ziemnego,
- warstwy wodonośne (aquifery).

- Wodór wtłaczany jest do porów skalnych. Warstwy nieprzepuszczalne powyżej (tzw. pułapki geologiczne) zapobiegają jego migracji ku powierzchni.

Realizowane projekty magazynowania wodoru w strukturach porowatych

- **Underground Sun Storage 2030 (Austria) -** wykorzystane złoże gazu (piaskowiec), demonstrator uruchomiony w 2023 r. wykonano dwa pełne cykle magazynowania H_2
- **HyStorage (Bierwang, Bawaria) -** etap badawczy, zatłaczanie mieszanki metanu z wodorem, w 2024 r. zakończono pierwszą fazę z domieszką 5% H_2 i udanym odzyskiem
- **UE - HyUSPRe / HYSTORIES** - identyfikacja i ocena potencjału magazynowania H_2 w porowatych zbiornikach gazu w Europie, wraz z oceną zapotrzebowania do 2050 r.

Porównanie kawern solnych i porowatych struktur geologicznych

Cechy	Kawerny solne	Struktury porowate
Szczelność	Bardzo wysoka	Zależna od rodzaju skał
Potencjał pojemności	Średni	Bardzo duży
Dynamika operacyjna	Bardzo wysoka	Niska
Czystość H_2 po odbiorze	Wysoka	Niska - wymaga oczyszczania
Koszt budowy	Wysokie	Niskie - adaptacja istniejących instalacji
Ryzyko mikrobiologiczne	Minimalne	Obecne - konieczna kontrola

Ciekły wodór (LH_2)

- **Wysoka gęstość objętościowa energii:** ~ 1,7 - krotnie większa gęstość energii objętościowej niż GH_2 sprężonego do 70MPa (70,8kg·m^{-3} LH_2 do 42kg·m^{-3} CGH_2)

- **Ciśnienie przechowywania:**

- typowy, „spoczynkowy” zbiornik: ~ 0,1MPa z dopuszczalnym wzrostem do 0,2 - 0,3MPa,

- w transporcie: 0,25 - 0,5MPa (praca) z upustem < 0,8 MPa.

Ciekły wodór (LH_2)

- **Mniejsze „ucieczki" paliwa:** od 5 do 25 razy mniejsze straty niż w zbiornikach wysokociśnieniowych

- **Wady:**

- ekstremalnie niska temperatura wrzenia: 20K (-253°C), niezbędna infrastruktura kriogeniczna,

- wysoki koszt skraplania: proces przeprowadzenia przemiany fazowej zużywa ok. 30 - 40% zgromadzonej w H_2 energii.

Zbiorniki kriogeniczne - budowa

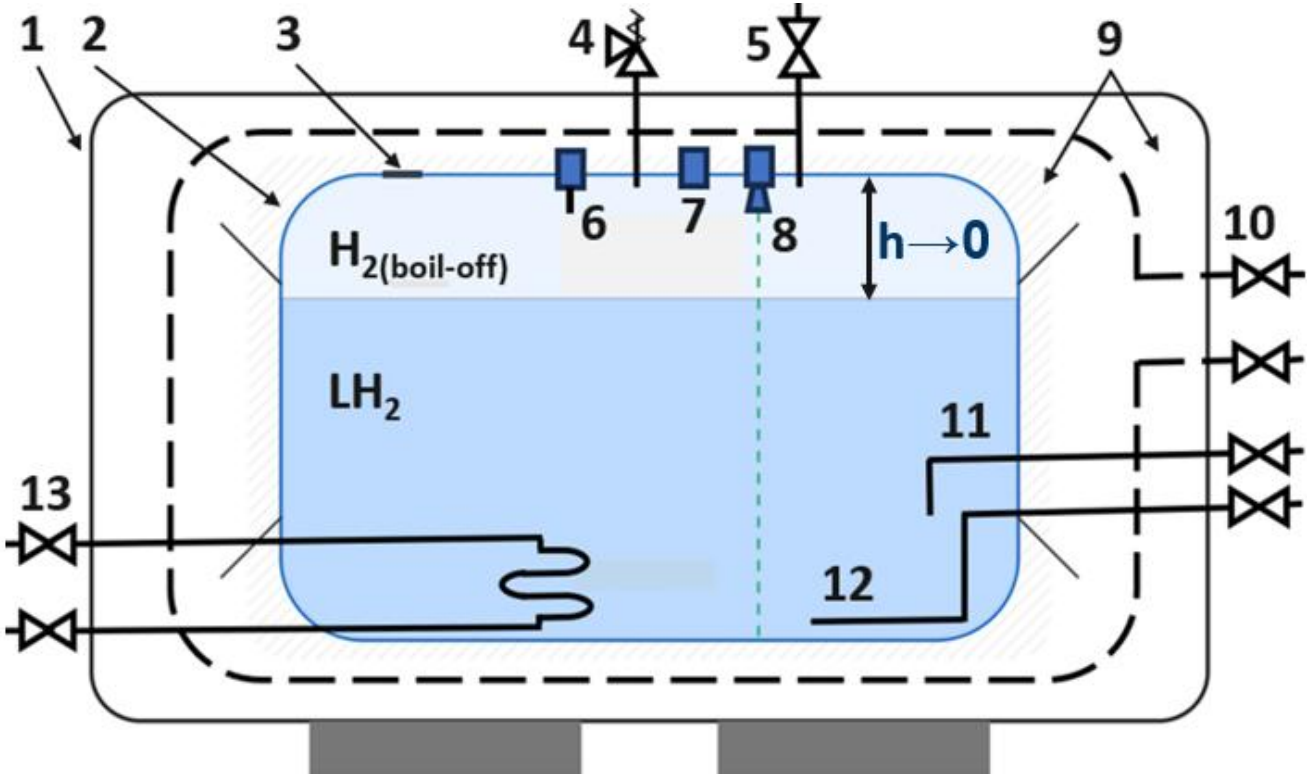
- **Podwójna ścianka:**

- wewnętrzny szczelny zbiornik: stal austenityczna np. 304L, 316L, 310S; aluminium np. 2219-T87; kompozyty CFRP + liner metalowy lub polimerowy,

- zewnętrzny płaszcz nośny: stal np. 09G2S, Q245R, Q345R przenosi obciążenia transportowe i osłania próżnię izolacyjną,

- Izolacja: próżnia + wielowarstwowa izolacja (MLI) lub screen-vacuum, czasem azotowy „zimny ekran”.

Zbiorniki kriogeniczne – budowa c.d.



Rys. 15 Zbiornik LH_2 - budowa.

1. Zbiornik zewnętrzny
2. Zbiornik wewnętrzny
3. Dysk bezpieczeństwa
4. Zawór bezpieczeństwa
5. Odpowietrzenie
6. Przetwornik T
7. Przetwornik p
8. Poziomowskaz
9. Izolacja
10. Obieg LN_2* *opcja
11. Instalacja napełniania
12. Instalacja opróżniania
13. Instalacja chłodzenia*

Nowoczesne rozwiązania izolacyjne

- **Multilayer Insulation MLI 4.0**

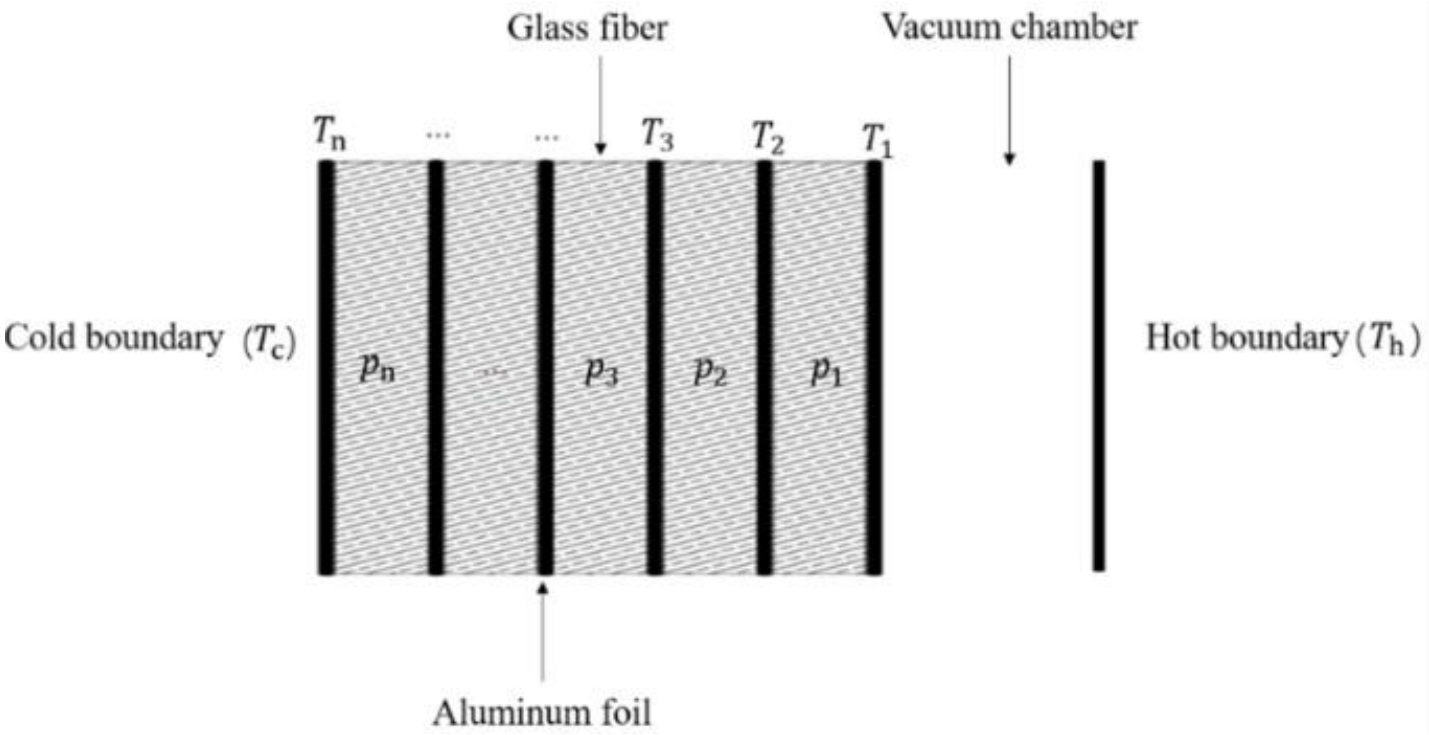
- **Budowa:** wysoka próżnia (~10^{-5}mbar), 150 - 300 warstw Al/PET lub Al/kapton + dystans z siatki poliestrowej, nano-powłoki o emisyjności $\varepsilon \approx 0{,}02$

- **Parametry:** gęstość strumienia ciepła $q \approx 0{,}9 - 1{,}4 W \cdot m^{-2}$, skuteczna przewodność cieplna $k_{eff} \approx 0{,}13 mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

- **Plusy/minusy:** rozwiązanie sprawdzone, tanie, wymaga wysokiej próżni, występuje efekt „zsuwania warstw”

Nowoczesne rozwiązania izolacyjne 2

- **Multilayer Insulation MLI 4.0**



Rys. 16 Schemat izolacji MLI [6].

Nowoczesne rozwiązania izolacyjne 3

- **MLI z aerożelem (C-MLI)**

- **Budowa:** wysoka próżnia (~10^{-5}mbar) + folia refleksyjna (Al/Ag/Au) + warstwa aerożelu (SiO_2/Al_2O_3) jako dystans, emisyjność ε ≈ 0,02 - 0,03

- **Parametry:** q ≈ 0,4 - 0,6W·m^{-2}, $k_e$ff < 0,05mW·m^{-1}·K^{-1}

- **Plusy/minusy:** skuteczność izolacji ponad 40% lepsza od MLI 4.0, mniej wrażliwe na „zsuwanie warstw”, większa odporność mechaniczna, wyższa cena

Nowoczesne rozwiązania izolacyjne 4

- **Screen-Vacuum Insulation (SVI) + Vapor Cooled Shield (VCS)**

- **Budowa:** MLI + wysoka próżnia (~10^{-5}mbar) + ekran chłodzony (~80 - 100K, przestrzeń/rura spiralna) zasilany najczęściej boil-off H_2 lub LN_2

- **Parametry:** q ≈ 0,3 - 0,6W·m^{-2}, $k_e$ff < 0,04 – 0,07mW·m^{-1}·K^{-1}

- **Plusy/minusy:** bardzo niskie straty, odporność na pogorszenie próżni, wymaga instalacji recyrkulacji odparowanego H_2 lub źródła LN_2, duża masa izolacji

Zbiorniki LH_2



Źródło: https://energyresearch.ucf.edu/research/hydrogen/liquid-hydrogen-storage/

Rys. 17 Kulisty zbiornik LH_2.

Transport morski LH_2

Suiso Frontier - Pierwszy na świecie statek zaprojektowany do transportu ciekłego wodoru. W grudniu 2021 roku wyruszył z japońskiego portu Kobe do Portu Hastings w Australii, przewożąc 75 ton ciekłego wodoru.



Ship name	SUISO FRONTIER
Ship type	Liquefied hydrogen carrier
Ship owner	CO_2-free Hydrogen Energy Supply-chain Technology Research Association (HySTRA)
Shipbuilder	Kawasaki Heavy Industries, Ltd.
Completion	December 3, 2021 (Classification date)
Lpp × B × D - d	109.0m x 19.0m x 10.6m - 4.5m
Gross tonnage	7,849
Speed, service	13.0kt
Main engine	Electric propulsion x 2 units (1,360kW)
LH_2 cargo tank capacity	1,253m³
Features	Double-wall vacuum-insulation piping system, bow-thruster, Schilling rudder, and CPP

Rys. 18 Suiso Frontier – dane techniczne [7].

Krio-sprężone magazynowanie wodoru (CcH_2)

- **CcH_2 łączy niską temperaturę i wysokie ciśnienie:** T ≈ 20 - 35K, p ≈ 30 - 35MPa
- **Wodór magazynowany w układzie dwufazowym gaz/ciecz:** zmienny stosunek ilości gazu do cieczy, zbiorniki wytrzymują wzrost ciśnienia przy powolnym ogrzewaniu, nie jest wymagane technologiczne upuszczanie odparowanego H_2 jak w przypadku zbiorników LH_2
- **Wysoka gęstość:** 65 - 80kg·m^{-3} co przekłada się na wysoką gęstość objętościową energii 9000 - 9600MJ/m^3

Amoniak (NH_3)

- **Zawartość wodoru w NH_3:** wagowo zawiera 17,6% H_2, z jednego kilograma ciekłego amoniaku można otrzymać ok. 176g wodoru
- **Gęstość objętościowa wodoru w ciekłym NH_3:** metr sześcienny ciekłego NH_3 (609kg·m^{-3} w 20°C) magazynuje ok. 107kg wodoru to więcej niż ciekły wodór (71,8kg·m^{-3})
- **Skroplenie:** -33°C przy 0,1MPa lub 20°C przy 0,9MPa, można stosować zbiorniki podobne do zbiorników LPG, brak kriogeniki

Amoniak (NH_3)

- **Toksyczność i palność:** niebezpieczny dla zdrowia, toksyczny przy stężeniach 25ppm (8h), 35ppm (15min); tworzy z powietrzem mieszaninę wybuchową ($\frac{V_{NH_3}}{V_{po.}}$ ≥15%)

- **Uciążliwość dla środowiska:** wysoce uciążliwy dla środowiska, niewielki wyciek do wód powierzchniowych powoduje śnięcie ryb, konieczne systemy zbierania wód gaśniczych i szczelne systemy odciekowe

- **Korozyjność:** wysoce korozyjny w środowisku wilgotnym nawet przy śladowych ilościach O_2

5. Magazynowanie wodoru w związkach chemicznych 3

NH3 - przykładowe procesy chemiczne

- **Synteza NH_3 reakcja Habera-Boscha**
- **Reakcja:** $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$; $\Delta H < 0$
- **Warunki procesu:** ciśnienie: 15MPa - 30MPa, temperatura: 400 - 500°C, katalizator: żelazo z dodatkami (tlenek potasu, tlenek glinu)

- **Kraking w reaktorze membranowym (MR)**
- **Reakcja:** $2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$; $\Delta H > 0$; membrana Pd/Ag
- **Warunki procesu:** ciśnienie: 0,3MPa - 0,5MPa, temperatura: 450 - 550°C, katalizator: Ru/Ni, ciśnienie po permeacji: 0.1MPa - 0.3MPa

Zapobieganie problemom korozyjnym powodowanym przez NH_3

- **Dobór materiałów:** stal węglowa ≤ 0,25% C, austenityczne stale Cr-Ni (304L/316L), bezwzględny zakaz Cu, Zn i ich stopów
- **Kontrola czystości:** O_2 < 5ppm, H_2O < 0,2% wag., filtry molekularne, suszarnie z sit 4Å, purga azotowa (*nitrogen purge*) przed ponownym napełnieniem zbiorników
- **Ograniczanie naprężeń:** wyżarzanie odprężające po spawaniu, unikanie ostrych karbów i krawędzi, gładkie przejścia spoin

Zapobieganie problemom korozyjnym powodowanym przez NH_3

- **Inhibitory:**
- układy wodne - fosforany, cynk, molibdeniany (np. Na_2MoO_4)
- NH_3 bezwodny - brak skutecznych inhibitorów

- **Regularne kontrole (NDT):** szczególnie w strefie ciecz - para i HAZ (strefy nagrzewane podczas spawania) minimum co 3 - 5 lat

- **Unikanie stagnacji:** eliminacja martwych stref i odgałęzień rurociągów, gdzie może skraplać się NH_3/H_2O

Metanol (CH_3OH)

- **Zawartość wodoru w CH_3OH:** wagowo zawiera12,5% H_2 (4g H_2 na 32g CH_3OH**)**
- **Gęstość objętościowa w ciekłym CH_3OH:** metr sześcienny ciekłego CH_3OH (791kg·m^{-3} w 25°C) magazynuje ok. 99kg wodoru to więcej niż ciekły wodór (71,8kg·m^{-3})
- **Stan w T = 20°C, p = 0,1MPa:** bezbarwna ciecz, łatwe magazynowanie i bunkrowanie (analogiczne do klasycznych paliw ciekłych)

Metanol (CH_3OH) – znaczenie w „zielonej” energetyce

- **Pozyskanie „zielonego” surowca, utylizacja CO_2:**
- e-metanol - „zielony” H_2 + wychwycony ze spalania paliw kopalnych CO_2
- biometanol - „zielony” H_2 + CO_2 ze spalania lub zgazowania biomasy

- **Surowiec chemiczny:** z „zielonego” metanolu można wytwarzać biopaliwa (np. biodiesel), tworzywa sztuczne i inne produkty przemysłowe, ograniczając zużycie ropy

CH_3OH - przykładowe procesy chemiczne

- **Hydrogenacja tlenku węgla**
- **Reakcja:** $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$; $\Delta H < 0$
- **Warunki procesu:** ciśnienie: 5MPa - 10MPa, temperatura: 200 - 300°C, katalizatory: $Cu/ZnO/Al_2O_3$
- **Hydrogenacja dwutlenku węgla**
- **Reakcja:** $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$; $\Delta H < 0$
- **Warunki procesu:** ciśnienie: 5MPa - 10MPa, temperatura: 200 - 300°C, katalizatory: $Cu/ZnO/Al_2O_3$

CH_3OH - przykładowe procesy chemiczne

- **Reforming parowy metanolu (MSR)**
- **Reakcja:** $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$; $\Delta H > 0$
- **Warunki procesu:** ciśnienie: 1,5MPa - 2,5MPa, temperatura: 250 - 360°C, katalizatory: $Cu/ZnO/Al_2O_3$
- **HDMFC (Direct Methanol Fuel Cell)** - $1dm^3$ $CH_3OH \approx 4,9kWh$
- **Reakcja:** $CH_3OH + 1,5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ + elektrony
- **Warunki procesu:** ciśnienie: 0,1MPa - 0,3MPa, temperatura: 50 - 120°C, anoda: Pt-Ru/C, katoda: Pt/C, membrana: Nafion 115/117

Etanol (C_2H_5OH)

- **Zawartość wodoru w C_2H_5OH:** wagowo zawiera 13,1% H_2 (6g H_2 na 46g C_2H_5OH)
- **Gęstość objętościowa w ciekłym C_2H_5OH:** metr sześcienny ciekłego C_2H_5OH (789kg·m^{-3} w 20°C) magazynuje ok. 103kg wodoru to więcej niż ciekły wodór (71,8kg·m^{-3})
- **Stan ciekły w warunkach otoczenia:** magazynowanie i logistyka jak dla klasycznych paliw płynnych, otrzymywanie - fermentacja cukrów, zboża, lignocelulozay, utylizacja CO_2 (bio- lub e-ethanol)

Etanol (C_2H_5OH) – procesy chemiczne

- **Produkcja e-etanolu:** produkcja etanolu z zielonego H_2 i wychwyconego z gazów spalinowych CO_2, synteza: CO_2 i H_2 odbywa się katalitycznie lub biologicznie przez:

- **przygotowanie „syngazu”:** $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$, następnie syntezuje etanol: $2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$

- **fermentację gazów:** mikroorganizmy przerabiają CO, CO_2 i H_2 na etanol,

- **etapy pośrednie:** np. metanol/DME → związki octanowe → etanol.

Etanol (C_2H_5OH), Metanol (CH_3OH)

Cecha	Metanol	Etanol
Wartość opałowa	~ 20 MJ/l	~ 27MJ/l
Energia na litr	~ 5,0 kWh/l	~ 5,9 kWh/L
Temp. wrzenia	~ 64,7 °C	~ 78 °C
Temperatura zapłonu	~ 11 °C	~ 13 °C
Granice wybuchowości w powietrzu (v/v)	6 – 36%	3,3 – 19%
Toksyczność dla człowieka	wysoka	niska

Kwas mrówkowy (HCOOH)

- **Zawartość wodoru w CH_2O_2:** wagowo zawiera 4,4% H_2 (1kg CH_2O_2 zawiera 44g H_2)
- **Gęstość objętościowa w ciekłym CH_2O_2:** metr sześcienny ciekłego CH_2O_2 (1205kg·m^{-3} w 20°C) magazynuje ok. 53,02kg wodoru to niej niż ciekły wodór (71,8kg·m^{-3})
- **Stan w T = 20°C, p = 0,1MPa:** bezbarwna ciecz o ostrym drażniącym zapachu, palny, transport i magazynowanie po spełnieniu wymagań materiałowych (substancja żrąca)

Kwas mrówkowy (HCOOH) – procesy chemiczne

- **Termokatalityczna hydrogenacja CO_2:**

- **„Ładowanie" (synteza HCOOH) -** $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons HCOOH$, reakcja często jest stabilizowana jako mrówczan $HCOO^-$ np. w środowisku zasadowym - $CO_2 + H_2 + OH^- \rightarrow HCOO^- + H_2O$

- **„Rozładowanie" (uwalnianie H_2) -** $HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$ w środowisku zasadowym - $HCOO^- + H_2O \rightarrow H_2 + HCO_3^-$ (równowagi węglanowe zależą od pH), proces prowadzimy do uzyskania CO_2 i H_2

- **Katalizatory -** homogeniczne - kompleksy metali przejściowych np. $Ru(H)_2(CO)(iPrPNP)$, heterogeniczne np. Pd/C

HCOOH - hydrogenacja CO_2 do HCOOH / $HCOO^-$- warunki procesu

- **Temperatura –** od ok. 40 do 100°C (standardowo), dla układów o przyspieszonym działaniu: 120 - 200°C
- **Ciśnienie (H_2/CO_2) –** od 1MPa w układach o mniejszej kwasowości do 10 – 20MPa w układach nastawionych na wysokie stężenia i większą prędkość konwersji
- **pH / zasadowość –** reguluje równowagę kwas-zasada, celowo prowadzi się proces w obecności HCO_3^-/CO_3^{2-} lub amin/zasady, bo to przesuwa równowagę w stronę $HCOO^-$

HCOOH - hydrogenacja CO_2 do HCOOH / $HCOO^-$ - warunki procesu

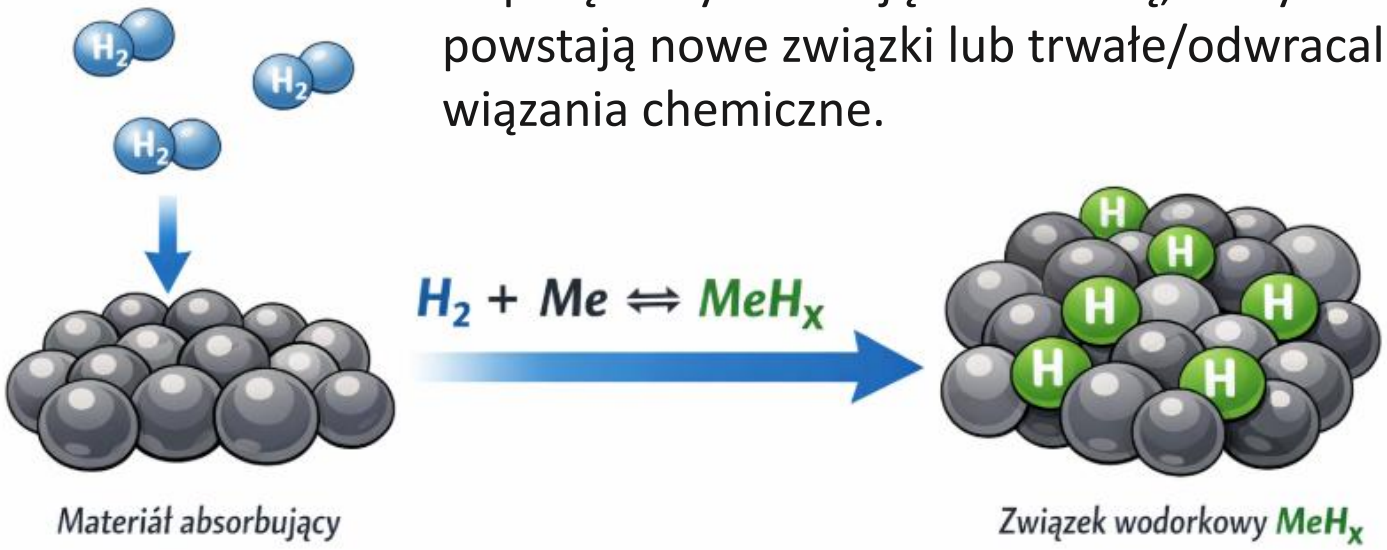
- **pH / zasadowość c.d. –** stan równowagi kwas-zasada:

$$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$$

- pH << 3,75 → głównie HCOOH (kwas mrówkowy)
- pH ≈ 3,75 → mieszanina ~50% HCOOH i ~50% $HCOO^-$
- pH >> 3,75 → głównie $HCOO^-$ (mówczan)
- równowaga kwas-zasada występuje niezależnie od tego, w jaki sposób powstał roztwór HCOOH / $HCOO^-$

Absorbcja chemiczna

Absorpcja chemiczna to proces pochłaniania (zwykle gazu) przez inną fazę — ciecz lub ciało stałe — połączony z reakcją chemiczną, w wyniku której powstają nowe związki lub trwałe/odwracalne wiązania chemiczne.



Rys. 16. Absorbcja chemiczna.

Metoda absorpcji chemicznej

- Wodór nie tworzy nośnika wodoru (niezależnego związku chemicznego), lecz wchodzi w reakcję chemiczną z materiałem magazynującym, tworząc związki chemiczne (wodorki, borany, itp.)

$$M + x\,\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons MH_x$$

- Absorpcja (ładowanie) reakcja egzotermiczna ($\Delta H < 0$), desorpcja (rozładowanie) reakcja endotermiczna ($\Delta H > 0$) – wymaga ciepła

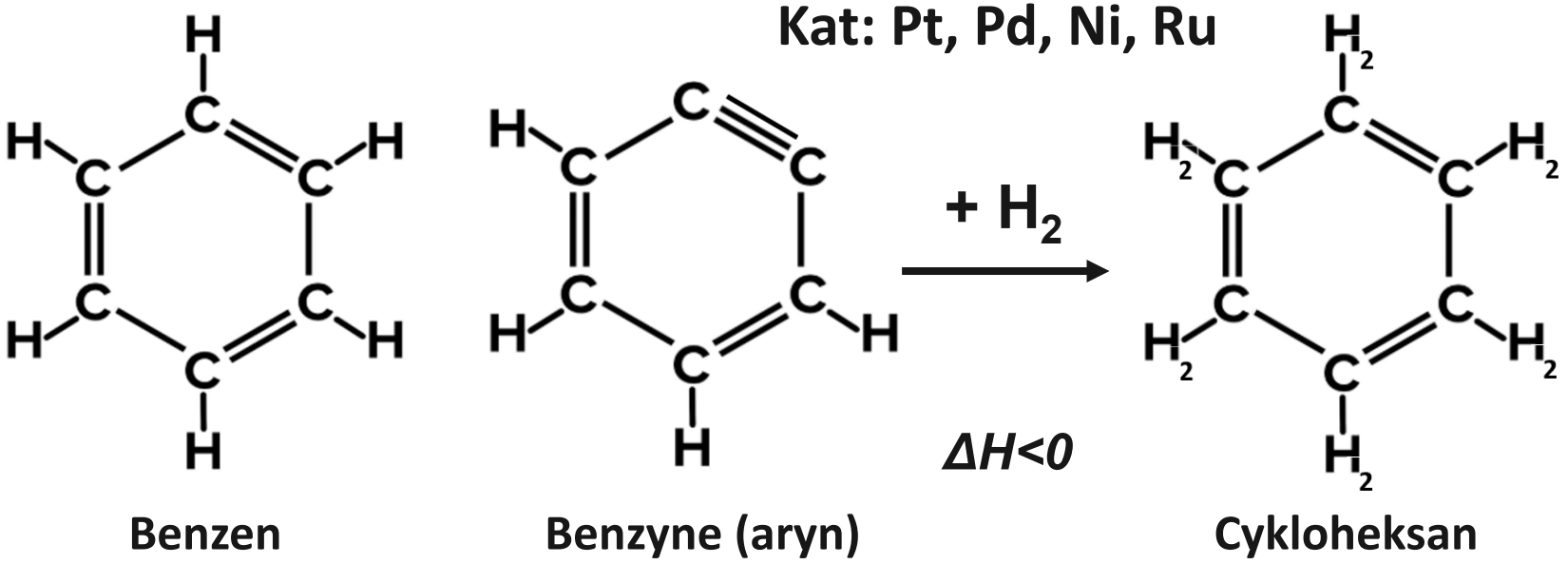
Metody magazynownia wodoru w procesie absorbcji chemicznej

- Chemiczne wiązanie wodoru w strukturze materiału pozwala osiągać bardzo wysoką gęstość objętościową H_2 w porównaniu z magazynowaniem H_2 w stanie sprężonym
- Przykłady mechanizmów:

- nośniki chemiczne - LOHC
- wodorki metali i stopów (np. $LaNi_5H_6$, $TiFeH_x$)
- wodorki kompleksowe (np. $NaAlH_4$)

Liquid-Organic Hydrogen Carriers (LOHC) typu para aren/cykloalkan

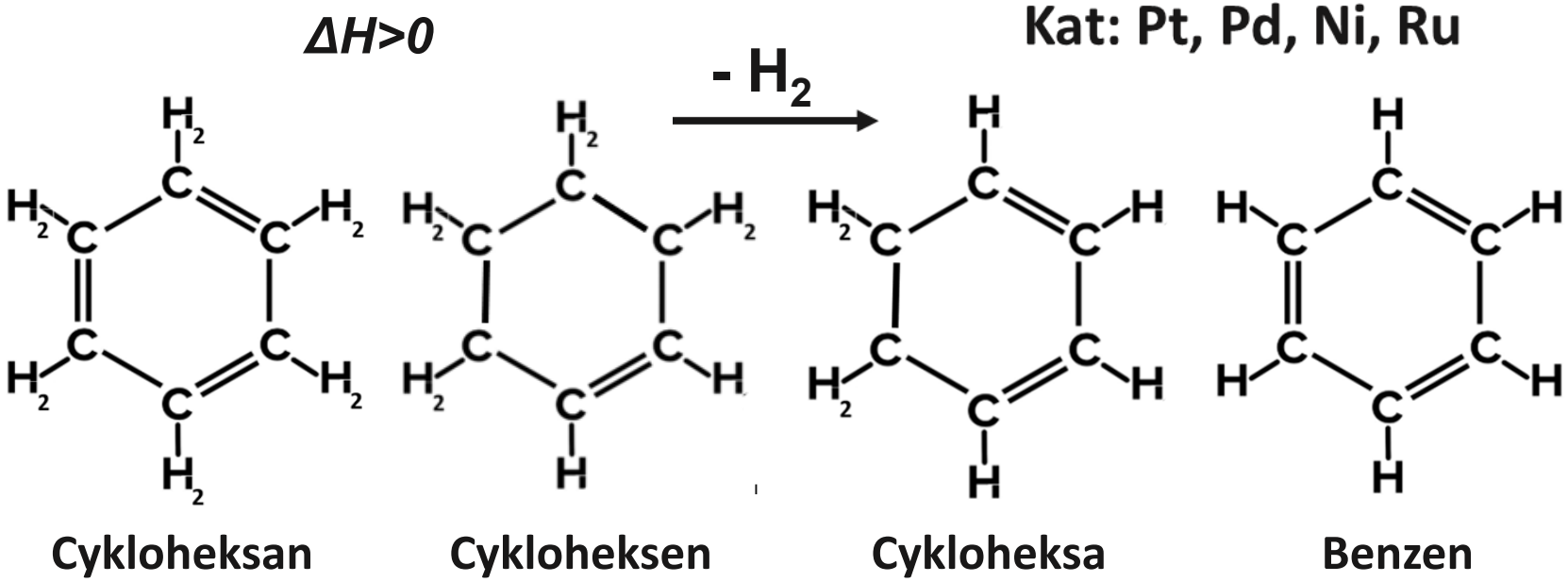
- **Zasada działania - hydrogenacia**



T=70-250°C, p=3-7Mpa, t do 100h (ze względu na niską kinetykę)

LOHC - benzen/cykloheksan

- **Zasada działania - odwodornienie**



T=250-350°C, p≈0,1Mpa, t ok 50min

LOHC - wydajność

- **Pojemność wagowa:** 5-7% H_2 na kilogram nośnika
- **Pojemność objętościowa:** 50-65kg_{H_2}/m^3 (porównywalna z ciekłym wodorem, większa niż H_2 sprężony do 70MPa)
- **Sprawność energetyczna cyklu:** 30-45% (ze względu na energię cieplną endotermicznego odwodornienia)
- **Czystość odzyskiwanego H_2:** przekracza 99,99% (przekracza czystość otrzymywaną w układach membranowych Pd-Ag)

LOHC - najczęściej stosowane związki chemiczne

- **Toulen ⇄ Metylocykloheksan (MCH):** pojemność wag. 6,2%, bardzo lotny, wymaga kontroli parowania
- **Benzen ⇄ Cykloheksan:** pojemność wag. 7,1%, wysoka gęstość H_2, ale bardzo toksyczny (benzen)
- **N-etylo-karbazol (NEC) ⇄ perhydro-NEC:** pojemność wag. 5,8%, niższa T odwodornienia (180 - 220°C), ale NEC krzepnie przy 68°C
- **Nafatalen ⇄ Dekalin ($C_{10}H_{18}$):** pojemność wag. 7,2%, dobre parametry, lecz większe straty przy wielokrotnych cyklach.

LOHC – najczęściej stosowane materiały i katalizatory

- **Katalizatory uwodornienia (hydrogenacja):** Ru/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3
- **Katalizatory odwodornienia (dehydrogenacja):** Pt/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Pt-Sn, Pd-Zn, Ru/C
- **Nośniki katalizatorów:** Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, TiO_2, węgiel aktywny
- **Materiały instalacyjne:** stale austenityczne (304L, 316L), stale węglowe niskostopowe (16Mo3, 13CrMo4-5), stopy Ni (inconel, iastelloy), unika się Cu i Zn

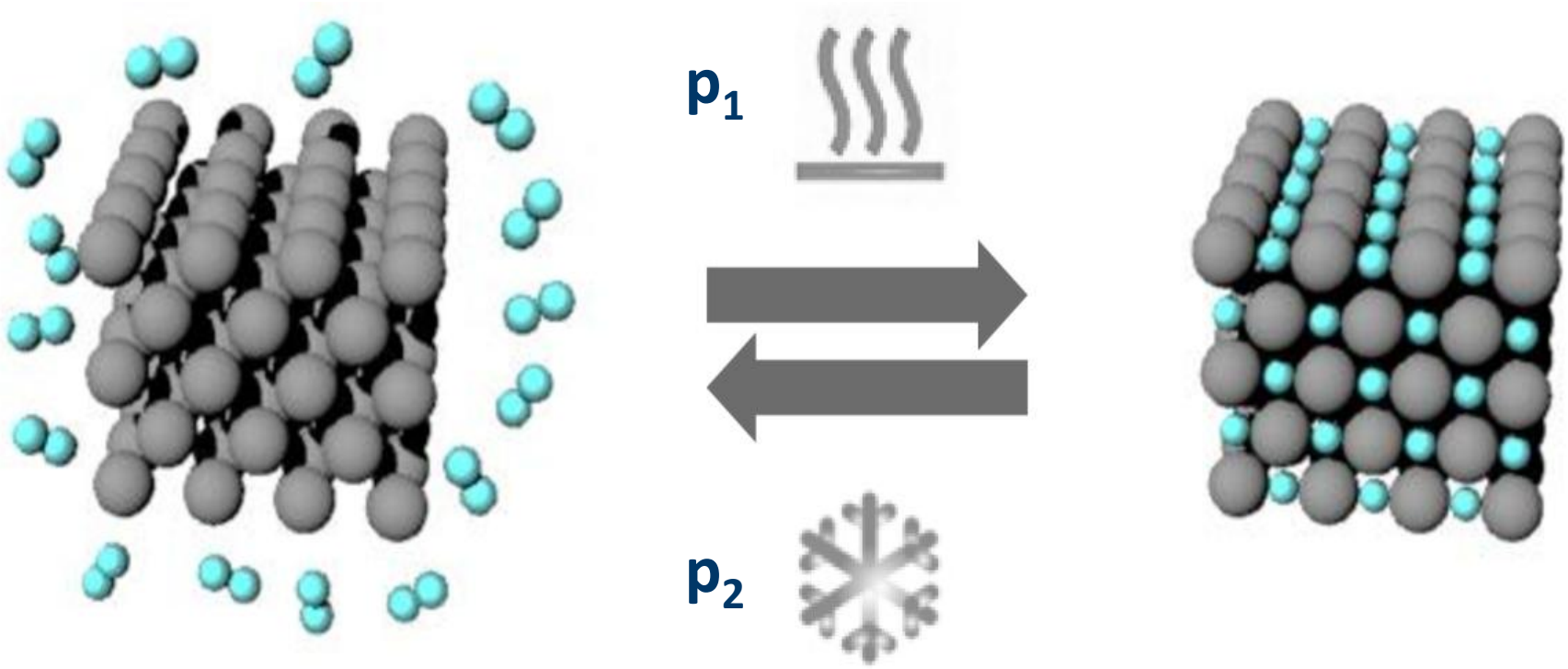
Wodorki metali i stopów metali

- **Istota metody:** magazynowanie wodoru w wodorkach metali polega na odwracalnym wiązaniu wodoru z metalem lub stopem metali, prowadzącym do powstania wodorku (hydrydu)

$$Me + x/2\ H_2 \rightleftarrows 2\ MeH_x + Q$$

Me – metal lub stop, MeH_x – wodorek, Q – ciepło (wydzielane podczas absorpcji, pobierane podczas desorpcji).

Wodorki metali i stopów metali – mechanizm magazynowania



Rys. 17. Reakcja cząsteczki H_2 z materiałem magazynującym [8].

Wodorki metali i stopów metali – mechanizm magazynowania c.d.

- **Adsorpcja i dysocjacja H_2 na powierzchni** - cząsteczki wodoru adsorbują się na powierzchni metalu i ulegają dysocjacji na atomy H
- **Dyfuzja atomowego wodoru w głąb materiału** - atomowy wodór migruje do wnętrza sieci krystalicznej
- **Tworzenie fazy wodorkowej** - wodór zajmuje pozycje międzywęzłowe, powodując: wzrost objętości materiału (typowo 10 - 30%), zmianę struktury krystalicznej

Wodorki metali i stopów metali – wzrost objętości

Materiał	Wodorek	Wzrost V [%]
TiFe	$TiFeH_x$	~15 - 20
$ZrMn_2$	$ZrMn_2H_x$	~18 - 25
Mg	MgH_2	~30 - 33
$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	~20 - 25
Mg_2Ni	Mg_2NiH_4	~20 - 25
Pd	PdH_x	~10 - 12
V	VH_x	~25 - 30

Wodorki metali i stopów metali – dojrzałe technologicznie

- $LaNi_5$, TiFe, ZrV_2, Mg_2Ni
- Umiarkowane temperatury pracy (20 - 150°C)
- Ciśnienia zależne od materiału (0,1 - 3MPa)
- Dobra kinetyka
- Wysoka trwałość cykliczna
- Pojemności masowa magazynowania do ~3,6%

Wodorki metali i stopów metali – wodorki cechy charakterystyczne

- Wiązanie metaliczno-kowalencyjne Me-H co prowadzi do powstania stabilnych cząsteczek
- Brak wyraźnych jonów H^- (w przeciwieństwie do wodorków kompleksowych)
- Brak potrzeby sprężania do setek barów lub kriogeniki
- Stabilność chemiczna i mechaniczna
- Dobra odwracalność i trwałość cykliczna

Wodorki metali i stopów metali – przykład



Cylindryczne zbiorniki z wodorkami metali zainstalowane w zewnętrznym kadłubie okrętu podwodnego U212A [9].



Źródło: https://adj.com.my/2021/05/11/elettronica-to-equip-u212-nfs-submarines-with-ew-suite/

Wodorki kompleksowe – aniony kompleksowe

- **Anion kompleksowy to jon:**

- o ładunku ujemnym

- składający się z atomu centralnego (zwykle metalu lub półmetalu)

- otoczonego przez ligandy (atomy, jony lub grupy atomów) związane w trwałą strukturę koordynacyjną

Wodorki kompleksowe – aniony kompleksowe c.d.

- **Ogólny zapis:**

$$[ML_n]^{q-}$$

gdzie:

M – atom centralny,

L – ligand,

n – liczba ligandów,

q – ładunek anionu.

Wodorki kompleksowe – czym są wodorki kompleksowe?

- **Wodorki kompleksowe -** związki chemiczne, w których wodór jest związany w postaci anionów kompleksowych

$$M^+[EH_n]^-$$

gdzie:

M^+ – kation metalu (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}),

E – pierwiastek centralny (Al, B),

H – wodór chemicznie związany.

Wodorki kompleksowe – typowe wodorki kompleksowe

- **Alaniany:**
  - **$NaAlH_4$**
  - **$LiAlH_4$**
  - **$KAlH_4$**
- **Borowodorki:**
  - **$LiBH_4$**
  - **$NaBH_4$**
  - **$Mg(BH_4)_2$**

Cechy wspólne - bardzo wysoka pojemność masowa: 5 - 18% H_2, niska gęstość objętościowa w porównaniu z wodorkami metali, wysoka stabilność chemiczna wiązań H-E.

Wodorki kompleksowe – mechanizm magazynowania wodoru

- **Kluczowa różnica względem wodorków metali:**

- wodór nie dyfunduje swobodnie w sieci metalu
- jest integralną częścią anionu kompleksowego
- jego uwolnienie wymaga rozkładu chemicznego struktury
- odwracalność problematyczna lub niemożliwa
- wysokie ciśnienie i temperatura procesu

Wodorki kompleksowe – zalety

- **Bardzo wysoka pojemność masowa:** kilkukrotnie wyższa niż wodorki metali, atrakcyjna dla mobilności i lotnictwa
- **Magazynowanie w postaci stałej:** brak wysokiego ciśnienia, brak kriogeniki, wysoki poziom bezpieczeństwa mechanicznego
- **Możliwość projektowania chemicznego:** skład chemiczny można modyfikować, katalizatory wpływają na kinetykę i temperaturę

Wodorki kompleksowe – problemy i ograniczenia

- **Wysoka temperatura dehydrogenacji:** często 150 - 400°C, znacznie wyższa niż w wodorkach metali, duże zapotrzebowanie energetyczne
- **Ograniczona odwracalność:** przeważnie brak możliwości ponownego uwodorowienia w zbiorniku magazynowym, wymagana regeneracja chemiczna
- **Złożona kinetyka i wieloetapowość:** reakcje zachodzą sekwencyjnie, trudne sterowanie strumieniem H_2

Dziękuję za uwagę

POLITECHNIKA GDAŃSKA

Bibliografia

[1] Frako-Term, „Zbiorniki do magazynowania wodoru,” Frako-Term, [Online] https://frakoterm.pl/magazynowanie-energii/zbiorniki-na-wodor/. [Dostęp: 6 sierpień 2025].

[2] Worthington Enterprises, „Butle wysokociśnieniowe – typ 2”, Worthington Enterprises, [Online] https://www.worthingtonenterprises.eu/pl /rozwiazania/butle-wysokocisnieniowe/typ-2/. [Dostęp: 6 sierpień 2025].

[3] Steelhead Composites, “Large Pressure Vessels,” Steelhead Composites, [Online]. https://www.steelheadcomposites.com/products/large-pressure-vessels. [Dostęp: 9 sierpień 2025].

[4] J. Shuayan, “China Hydrogen (H_2) Gas Storage Tube Skid Container Semi-Trailer,” Made-in-China.com, [Online] https://jshuayan.en.made-in-china.com/product/DOHfUceSZitM/China-Hydrogen-H2-Gas-Storage-Tube-Skid-Container-Semi-Trailer.html. [Dostęp: 12 sierpień 2025].

POLITECHNIKA GDAŃSKA

Bibliografia 2

[5] G. Czapowski and R. Tarkowski, “Geology of selected salt domes in Poland and their usefulness in constructing hydrogen storage caverns,” *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, vol. 472, pp. 53–82, 2018, doi: 10.5604/01.3001.0012.6905.

[6] H. Wu and H. Tan, “Inversion of Interlayer Pressure in High-Vacuum Multilayer Insulation Structures for Cryogen Storage Using Extreme Learning Machine,” *Applied Sciences*, vol. 13, no. 9, article 5779, 2023. DOI: 10.3390/app13095779.

[7] The Japan Society of Naval Architects and Ocean Engineers, “SUISO FRONTIER wins The Ship Of The Year 2021 Award in Japan,” *Ship of the Year 2021*. Accessed: Jun. 7, 2026. [Online]. Available: https://www.jasnaoe.or.jp/en/soy/2021.htm

[8] R. Busqué, R. Torres, A. P. Husar, and J. Grau, “3D Modeling of Hydrogen Absorption in Metal Hydride Hydrogen Storage Bottles,” *COMSOL Conference*, Grenoble, 2015. [Online]. Available: COMSOL Technical Papers and Presentations.

POLITECHNIKA GDAŃSKA

Bibliografia 3

[9] J. W. Giefer Sr., “German submarine class 212A – fuel cell powered air independent propulsion boat,” 2008 Fuel Cell Seminar and Exposition, Phoenix, AZ, USA, 27–30 October 2008.

Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego

Rzeczpospolita Polska

Dofinansowane przez Unię Europejską

POLITECHNIKA GDAŃSKA

HISTORIA MĄDROŚCIĄ
PRZYSZŁOŚĆ WYZWANIEM

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus
w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021 - 2027