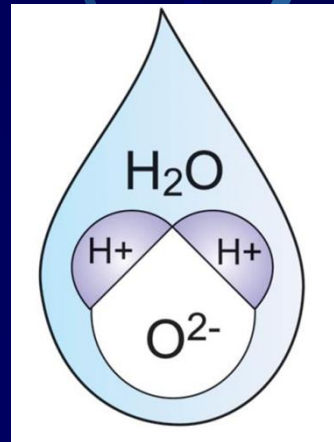
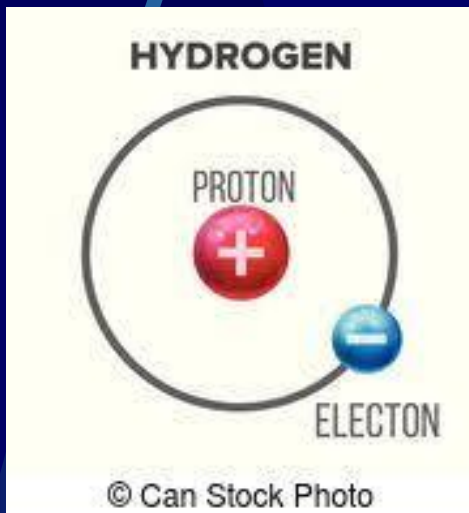


Wodór paliwem przyszłości



Hydrogenium (łac. tworzący wodę)



Niels BOHR- duński fizyk
(1885-1962)

model Bohra atomu wodoru opisuje atom wodoru jako układ, w którym elektron krąży wokół jądra (protonu) po orbitach kołowych,

Występowanie wodoru

- Wodór w stanie wolnym występuje w górnych warstwach atmosfery i w gazach wulkanicznych

Najczęściej na naszej planecie jest w stanie związanym:

- w postaci wody,
- węglowodorów (ropa naftowa, gaz ziemny)
- związków organicznych występujących w organizmach żywych
- Jeżeli weźmiemy pod uwagę Wszechświat to wodór stanowi 79% całej jego masy.
- Atomy wodoru to 94% populacji wszystkich atomów w poznanym Wszechświecie

Własności wodoru

- w temperaturze pokojowej łączy się wybuchowo jedynie z fluorem, z chlorem dopiero pod wpływem światła o długości fali 480 nm, a z tlenem w temperaturze 450°C albo po inicjacji iskrą elektryczną.
- reakcja z tlenem przebiega wybuchowo już przy 6% H_2 w O_2 i 5% O_2 w H_2
- jest reakcją silnie egzotermiczną. Bezpieczne spalanie wodoru można przeprowadzać w palniku Daniella gdzie pali się on w temperaturze 2600°C.
- dyfunduje przez gumę, materiały porowate, a w podwyższonej temperaturze przez stal.
- dobrze rozpuszcza się w palladzie, niobie, platynie, niklu (870 objętości wodoru w 1 objętości palladu, 850 objętości wodoru w 1 objętości niobu), natomiast bardzo słabo w wodzie (0,021 objętości wodoru w 1 objętości wody)



Własności wodoru

- najlżejszy ze wszystkich pierwiastków w każdym stanie skupienia (gęstość gazowego wodoru (273 K, 1013 hPa) wynosi 90 g/m^3 , ciekłego $70,8 \text{ g/m}^3$, a krystalicznego 88 g/m^3 .
- ze wszystkich stosowanych paliw charakteryzuje się najwyższą wartością opałową- 120 MJ/kg (dla przykładu - węgiel 22 MJ/kg , benzyna 47 MJ/kg).
- także przewodnością cieplną o wartości $0,1745 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$

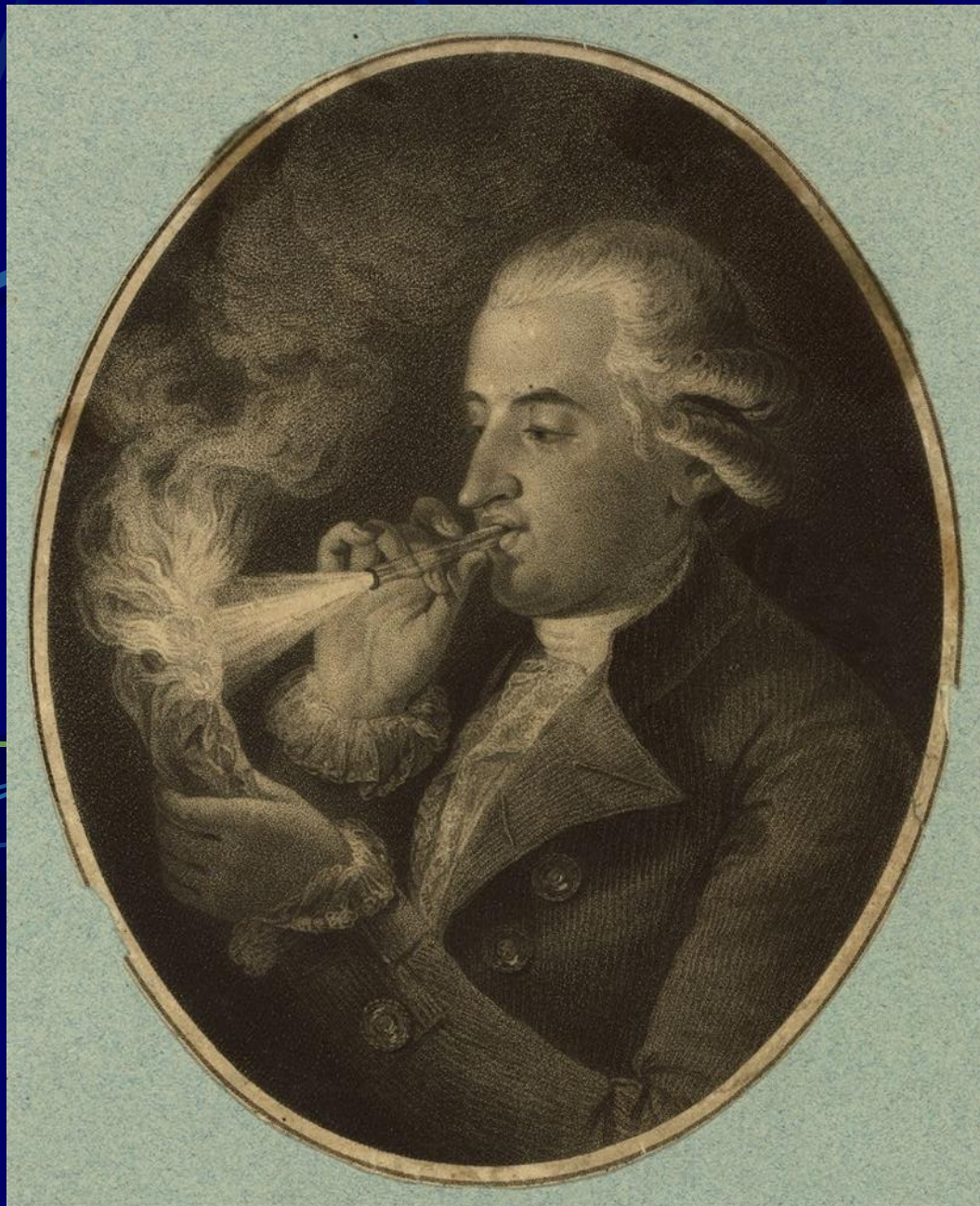
- **Zestawienie porównawcze wartości opałowych dla wybranych materiałów w kWh/kg:**

- H ₂	33,33
- ropa naftowa	11,6
- benzyna	12,0
- metanol	5,47
- metan	13,9
- gaz ziemny	10,6 - 13,1
- propan	12,88
- gaz miejski	7,57

Wodór (H, łac. Hydrogenium)

Wodór został odkryty w 1671 roku przez irlandzkiego chemika **Roberta Boyle'a**. Boyle'owi udało się uzyskać wodór poprzez reakcję metali i kwasów. Nazwał go wtedy: łatwopalnym powietrzem. Ponieważ jednak to **Henry Cavendish** prawie sto lat później wyodrębnił wodór jako osobną substancję i opisał reakcję spalania oraz jej produkt (czyli wodę), to jemu zwykle przypisuje się to odkrycie.

Przez dość długi czas, mimo że znana była gwałtowna reakcja wodoru z tlenem (tzw. mieszaniny piorunującej), nauka nie знаła praktycznego zastosowania dla tego gazu. Ponieważ wodór jest lżejszy od powietrza, służył on do napełniania balonów jako środków transportu powietrznego. Używano go również do dość niebezpiecznych pokazów, w trakcie których dmuchano na świecę po wcześniejszym wdychaniu wodoru.



Wodór

Wodór używany był w 19. i na początku 20. wieku dość powszechnie jako gaz, którym napełniano **balony** i zepeliny (**sterowce**).

Sterowce to dziś zapomniany środek transportu, ale w latach 1910 – 1914 miały one stałe godziny odlotu, jak dzisiaj samoloty, i przewiozły prawie 40 tysięcy pasażerów. W 1919 roku sterowiec R33 przeleciał nawet nad Atlantykiem, po około czterech dniach nieprzerwanego lotu.

Mimo, że w latach dwudziestych 20. wieku odkryto na terenie Ameryki duże złoża helu, wciąż używano wodoru do napełniania statków latających. Hel, jako niepalny gaz, był o wiele bezpieczniejszy, jednak rząd Stanów Zjednoczonych nie zgodził się wtedy na jego sprzedaż. Gdy 6 maja 1937 roku słynny sterowiec Hindenburg spłonął w czasie lotu, reputacja wodoru jako gazu używanego do lotów została na stałe zrujnowana, i zaprzestano jego używania w tym celu.

LZ-129 Hindenburg, był największym sterowcem na świecie : **długość 245 m** (Titanic - 269 m) i **średnicę 41 m**, **zawierał 200 tys. m³ wodoru w 16 zbiornikach**. Napędzały go cztery silniki diesla o mocy 1200 KM każdy. Osiągał prędkość maksymalną 135 km/h. Hindenburg był zdolny przewozić 72 pasażerów (50 w rejsie transatlantyckim) oraz 61 osób załogi.



Wodór w XXI w.-motoryzacja

W 21. wieku wodór wrócił do łask jako alternatywne i ekologiczne źródło energii dla motoryzacji. Używać go można w tej branży na dwa sposoby: *spalając* mieszanę z tlenem (rozwiązanie rzadziej spotykane), oraz stosując tzw. *ogniwo paliwowe* wykorzystujące wodór.

Produktem ubocznym wodoru jako środka pędnego jest para wodna – która, choć należy do gazów cieplarnianych podobnie jak dwutlenek węgla, to posiada naturalny mechanizm samoregulacji w atmosferze – czyli po prostu spada z deszczem.

Ze względu na kończące się paliwa kopalne, oraz ze względu na konieczność redukcji emisji dwutlenku węgla do atmosfery, zapotrzebowanie na wodór będzie rosnąć.

**CZYSTY WODÓR
DLA TRANSPORTU**

KATOWICKA WODORNIKA PRODUKUJE
OK. 13 TON
WODORU NA GODZINĘ

AUTOBUS WODOROWY ZESTYMA
W CIĄGU ROKU TYLKO WODÓR,
IŁE IŚCIEŁAŁAC W 10 L. GAZU
PRODUKUJE W CIĄGU GODZINY

SAMODRÓDZOSOBOWY DZIAŁA
1 KG WODORU NA 100 KM

LOTOS WRAZ DŁUGIĄ WĄD PROTOTYPEM LOKOMOTYWY NAPĘDZANEJ WODOREM



Zalety wodoru jako paliwa

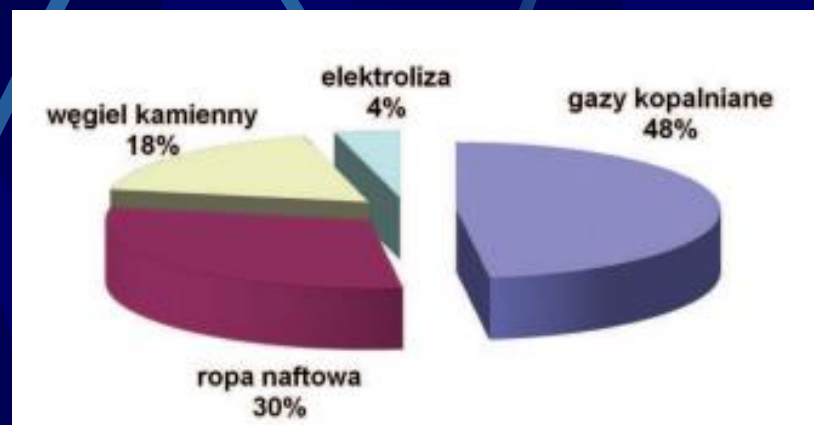
- w reakcji spalania wodoru powstaje woda, nie wywołująca negatywnych skutków w środowisku naturalnym.
- posiada niską energię inicjacji zapłonu, co powoduje wysoką wydajność jego spalania (o 60% większą niż inne paliwa)
- ma szeroki zakres zapalności - od 4% do 70 % wodoru w mieszaninie z powietrzem
- jego zapasy są praktycznie niewyczerpalne
- paliwo „wodorowe” nie zawiera węgla, a więc jego spalanie nie jest źródłem dwutlenku węgla.

Wady

- Praktycznie nie występuje w stanie wolnym- musi więc zostać wyprodukowany
- Produkcja wodoru pochłania więcej energii niż się uzyska w wyniku jego „spalania”
- Ze zbiorników magazynowych ucieka w tempie 1,5-4% dziennie

Metody otrzymywania wodoru

reforming metanu przy użyciu pary wodnej- 48%
z ropy naftowej głównie w rafineriach - 30%
z węgla- 18%
z elektrolizy wody- 4% .

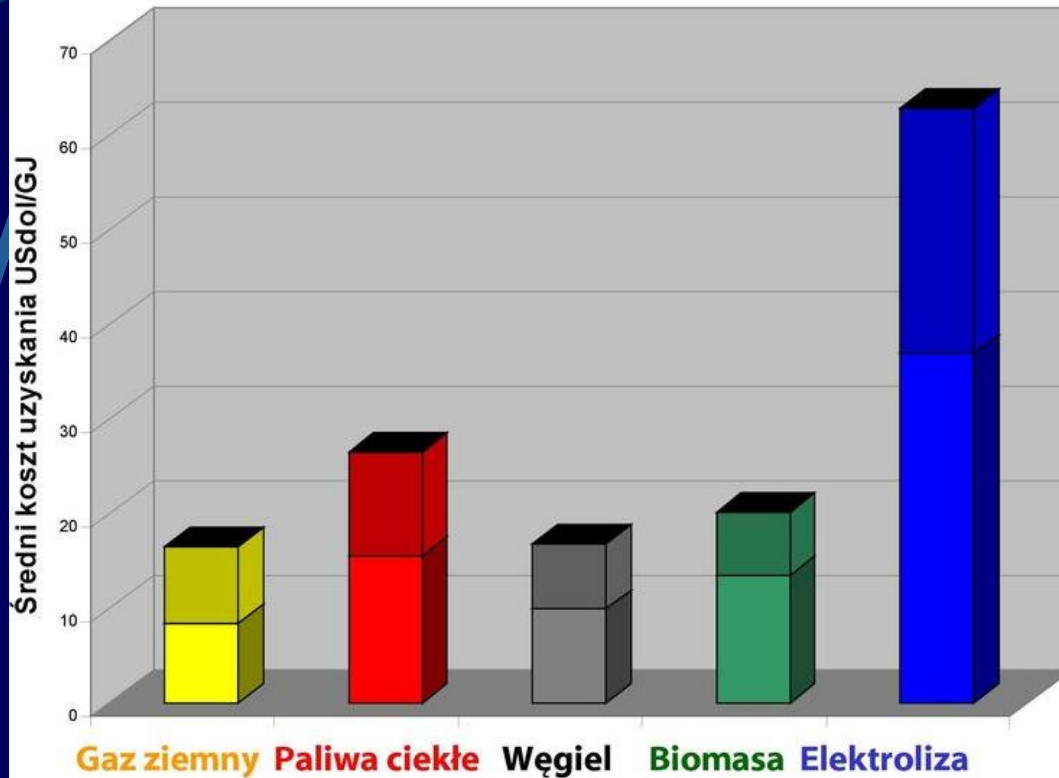


Czystość wodoru otrzymanego z:

- Paliwa kopalne ~98%
- Elektroliza ~ 99,99%

Koszt uzyskiwania wodoru

Średni koszt uzyskania wodoru z różnych surowców



1. K.A. Adamson, P. Pearson, J. Power Sources, 86 (2000) 548.
2. J. M. Ogden, M.M. Steinburgler, T.G. Hreutz, J. Power Sources, 16 (1999) 143.
3. J. M. Ogden, M.M. Steinburgler, T.G. Hreutz, J. Fuel Cells Bulletin, 16 (2000) 5.
4. D. Hard, Energy World (1999) 272.
5. M.L.M. Negro, R.C. Garner, M. Linardi, RI03 World Climate&Energy Event, s. 293

Reforming metanu parą wodną

50% światowej produkcji wodoru Konwersja metanu lub innego węglowodoru przeprowadza się w rurkach ceramicznych, przy udziale niklu jako katalizatora.

Reakcja węglowodorów z parą wodną w temperaturze 700-1100°C, przy ciśnieniu 3-25 bar, w obecności katalizatora. Jako surowce mogą być używane: metan, metanol, propan-butan, lub gaz ziemny. W przypadku metanu, reakcja ma postać:



Następnie, z gazu syntezowego w konwertorze (złożonego z tlenku węgla i wodoru), w wyniku reakcji tlenku węgla z parą wodną:



uzyskuje się dalszy wzrost ilości H₂.
Uzysk 7,05 kg CO₂/ 1 kg H₂

Jeśli jednak wódór ma odgrywać w gospodarce energetycznej ważną rolę, to ze względu na skażenia dwutlenkiem węgla (składowanie?), w dłuższym okresie, procesu reformingu nie zaleca się stosować.

Sprawność konwersji węglowodorów w wódór przy użyciu najnowocześniejszych reformerów osiąga nawet 90%. Jednak przy użyciu małych i mobilnych systemów, wartość ta jest znacznie niższa.

Reforming metanu parą wodną

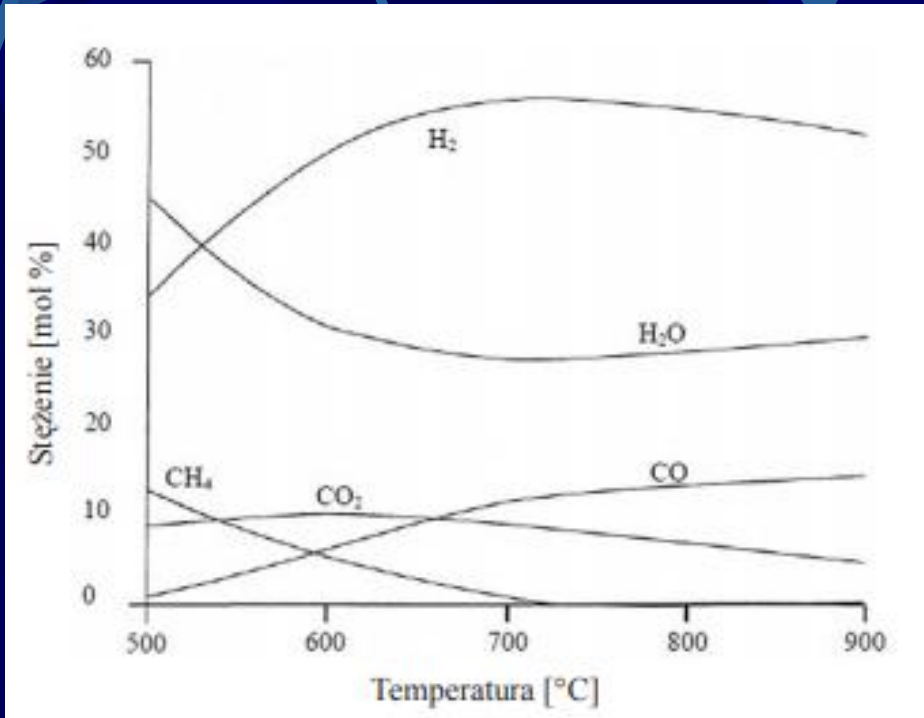
Składnik	Stężenie
H ₂	75,5%
CO ₂	20,1%
CH ₄	1,5%
CO	0,8 ppm
N ₂	2,9%

Skład gazu wodorowego uzyskiwanego w reformerze firmy Osaka Gas (reforming parowy) [1]



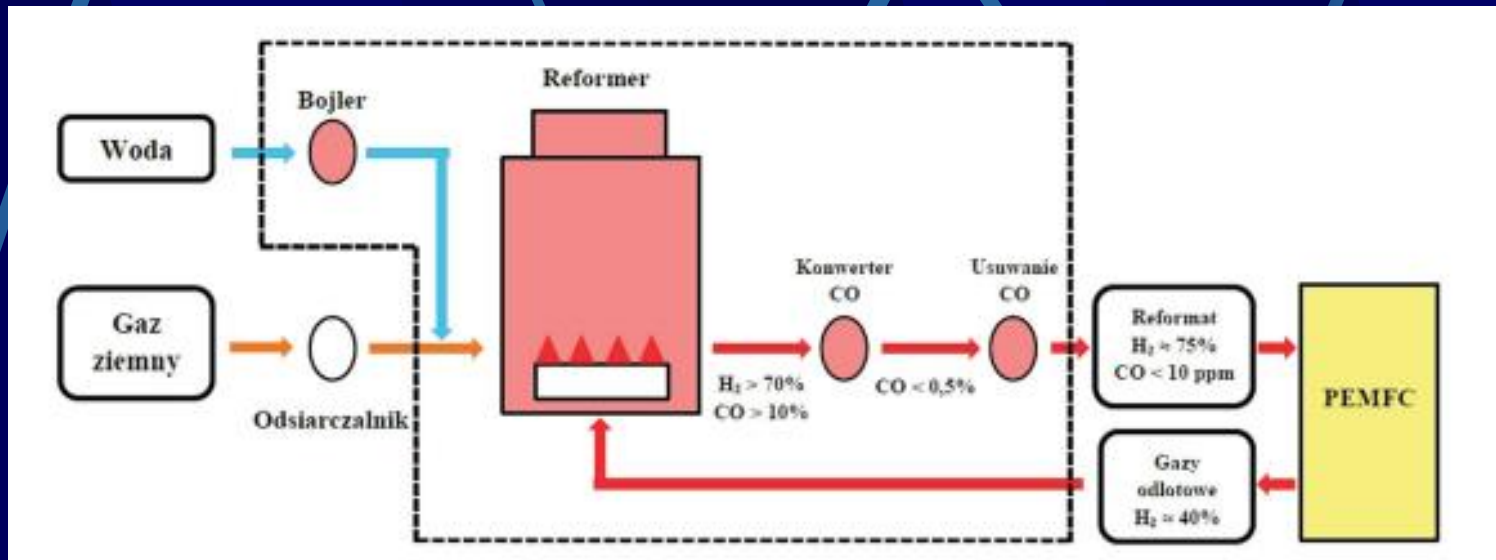
Reformer gazowy firmy Osaka Gas

Reforming metanu parą wodną



Zależność stężenia poszczególnych produktów w reakcji reformowania metanu od temperatury procesu [2].

Reforming metanu parą wodną



Proces reformingu benzyny

Reforming benzyny polega na zwiększeniu liczby oktanowej w procesie odwodornienia węglowodorów nasyconych i otrzymania aromatycznych. Poniżej przedstawiono przykłady takich reakcji



W ich wyniku otrzymuje się cząsteczki wodoru.

Metoda Boscha

Metoda Boscha

I etap

- Rozkład pary wodnej rozżarzoną koksem w temperaturze 1200°C prowadzi do powstania wodoru mocno zanieczyszczonego tlenkiem węgla



II etap

- Gaz wodny po zmieszaniu z parą wodną jest poddawany następnie konwersji na katalizatorze Fe_2O_3 i Cr_2O_3 w temperaturze 300-450°C. Wydzielający się CO_2 pochłania się w wodzie pod zwiększonym ciśnieniem (10-30 MPa), a resztki w roztworze NaOH.



- W trakcie tego procesu, tlenek węgla może być usunięty poprzez przeprowadzenie reakcji katalitycznej w obecności związków Fe_2O_3 i Cr_2O_3 .

Metody rozkładu wody

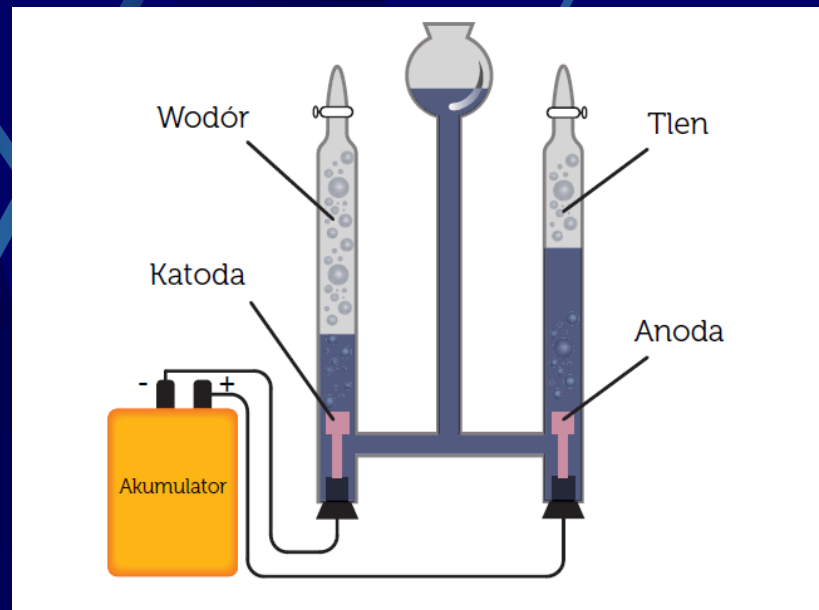
- Elektroliza
- Fotoelektroliza
- Termoliza
- biofotoliza

Elektroliza

Historia elektrolizerów i ogniw paliwowych jest bardzo podobna, ponieważ podstawowe zasady i właściwości są takie same. Reakcja elektrolizy wody została odkryta w 1800 roku i do tej pory jest badana.

W ostatnich dwudziestu latach nastąpił intensywny rozwój technologii związanych z konstrukcją elektrolizerów. Głównymi naukowcami pracującymi nad poznaniem zjawiska elektrolizy byli William Nicholson i Anthony Carlisle. To oni w 1800 roku jako pierwsi, przy użyciu prądu, spowodowali rozkład wody na wodór i tlen.

Nicholson i Carlisle do przeprowadzenia elektrolizy użyli platynowych elektrod oraz szklanych cylindrów do gromadzenia gazów. Wodór, w postaci gazowej, zbierany był na jednej z elektrod, a tlen na drugiej.



Elektroliza-zastosowanie

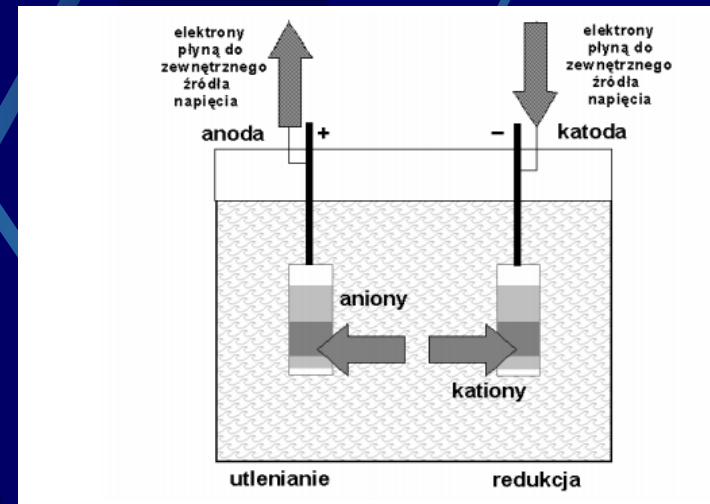
Elektroliza jest procesem stosowanym na skalę przemysłową m.in. do:

produkcji metali: aluminium, litu, sodu, potasu,

produkcji rozmaitych związków chemicznych (kwas trifluoroctowy, wodorotlenku sodu i potasu, chloranu sodu i potasu,

produkcji gazów: wodoru, chloru i tlenu,

galwanizacji- pokrywanie cienką warstwą metalu innego metalu (tworzenie trwałych powłok, np. chromowanie, cynkowanie, miedziowanie, złocenie).



Elektroliza wody

Reakcja rozkładu wody pod wpływem stałego prądu elektrycznego przebiega następująco:



Wodór wydziela się na elektrodzie ujemnej: katodzie, a tlen na dodatniej: anodzie. W celu utrzymania gazów w osobnych zasobnikach, stosuje się jonowy separator. Dla zwiększenia przewodności elektrycznej elektrolitu, do wody dodaje się 25 % roztworu wodorotlenku potasu. Zużycie energii elektrycznej wynosi ok. 4,5 kWh/ m³.

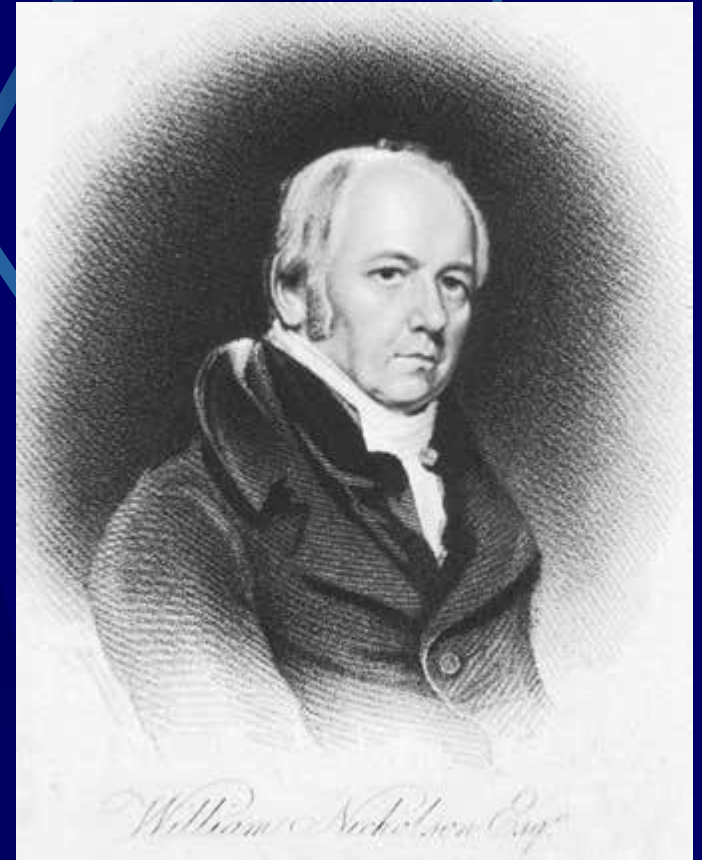
Opracowane są już konstrukcje ciśnieniowych, kompaktowych elektrolizerów, przydanych do produkcji H₂ pod ciśnieniem 30 barów, przy stacjach paliwowych.

Innym typem urządzenia jest tzw. elektrolizer parowy, w którym elektrolit ma postać ceramicznego przewodnika jonów. Odznacza się wysoką wydajnością, ale dotąd nie jest dostępny w sprzedaży.

Elektroliza- William Nicholson

William Nicholson był angielskim chemikiem, który jako pierwszy, do przeprowadzenia reakcji chemicznej, użył energii elektrycznej. Nicholson miał wiele profesji:

był inżynierem, wynalazcą, tłumaczem i publicystą naukowym. Gdy dowiedział się o elektrycznym akumulatorze wynalezionym przez włoskiego fizyka Alessandro Volta, próbował powtórzyć ten eksperyment wkładając dwa przewody do wody. Przy przewodach pojawiły się pęcherzyki gazów, był to pierwszy krok do odkrycia reakcji elektrolizy wody.



Typy elektrolizerów

Elektrolizer napełniony jest wodnym roztworem elektrolitu charakteryzującego się dostatecznie wysoką przewodnością. Teoretycznie może to być roztwór kwasu, soli bądź zasady, w praktyce stosuje się ten ostatni elektrolit, gdyż środowisko kwaśne jest zbyt agresywne (kwasy powodują korozję elektrod) a przewodnictwo właściwe roztworów soli jest niższe. Elektrolizery, w zależności od stanu skupienia elektrolitu, można podzielić na alkaliczne i wykorzystujące polimerową membranę wymiany protonów (PEM). Elektrolizer alkaliczny pracuje w układzie z ciekłym elektrolitem, a elektrolizer PEM wykorzystuje elektrolit polimerowy. Budowa elektrolizera jest podobna do budowy ogniwa paliwowych. Składają się one z anody, katody i elektrolitu. Na elektrodzie posiadającej ładunek ujemny protony są usuwane z elektrolitu, a elektrony są dostarczane przez zewnętrzne źródło zasilania.

Typy elektrolizerów

- **Elektrolizery alkaliczne**
- **Elektrolizery PEM**

Elektrolizery alkaliczne

- **Elektrolizery alkaliczne**

W elektrolizerach alkalicznych zastosowanie znajdują zarówno roztwory NaOH jak i KOH (droższy, jednak jego przewodnictwo jest wyższe). Z uwagi na nieliniową zależność wartości przewodnictwa właściwego roztworu elektrolitu od jego stężenia, w przemyśle stosuje się 16-18 % (wag.) roztwory NaOH, bądź też 25-29 % (wag.) roztwory KOH.



Anoda: $4\text{OH}^- - 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Katoda: $4\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2$

Sumarycznie: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

Zakres temperatur od 25 do 100°C przy ciśnieniu od 1-30 barów. Przemysłowe elektrolizery alkaliczne przeprowadzają reakcję chemiczną przy gęstości prądu od 100 do 400 mA/cm².

Elektrolizery PEM

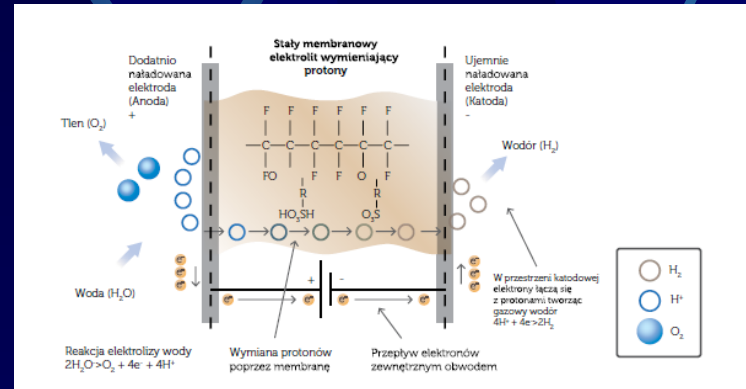
- **Elektrolizery PEM**

z polimerową membraną

Anoda: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

Katoda: $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$

Sumarycznie: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$



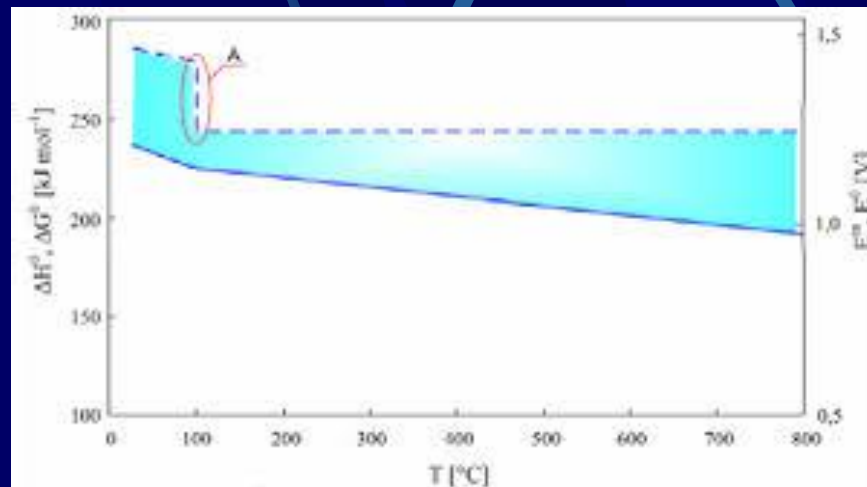
Elektrolit w elektrolizerze PEM pozwala na selektywny transport protonów H⁺ z anody poprzez membranę do katody, oddzielając wodór od tlenu. Najczęściej używanym materiałem jest membrana Nafion® produkowana przez firmę DuPont. Elektrody pokryte katalizatorem, którym jest platyna, umieszczone są po obu stronach membrany polimerowej w celu efektywnego rozdzielania wody na wodór i tlen.

Zakres temperatur od 20 do 80°C przy ciśnieniu 1-80 barów,

Koszty elektrolizerów są obecnie dość wysokie (ok. 40 tys. € przy wydajności 1 Nm³/h), ale masowa produkcja generatorów wodoru o dużej wydajności może obniżyć jednostkowe koszty produkcji (ok. 1 mln € przy wydajności 200 Nm³/h i mocy elektrycznej ok. 1 MW).

Wysokotemperaturowe elektrolizery parowe HTPEM

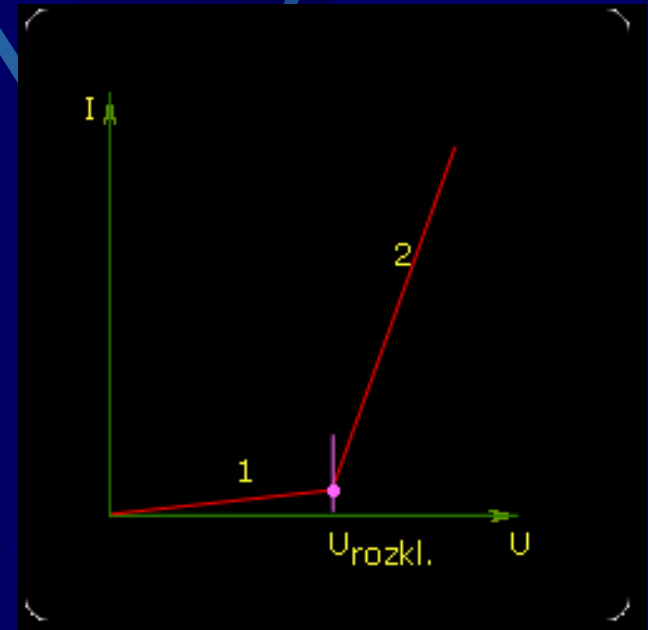
Elektrolitem w tych elektrolizerach jest membrana ceramiczna przewodząca za pośrednictwem jonów tlenkowych. Zazwyczaj membrany te wykonane są z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru. W wyniku reakcji elektroredukcji powstaje tlen atomowy, natomiast wodór w mieszaninie z parą wodną znajduje się w przedziale katodowym elektrolizera. Temperatura elektrolizy wynosi 850-1200°C. Elektrolizery wysokotemperaturowe są obecnie bardzo drogie z uwagi na stosowane do ich budowy materiały. Sam proces elektrolizy wymaga dużych nakładów energetycznych.



Analizując stan techniki dotyczący rozwoju elektrolizerów wody należy wnioskować, że najbardziej obiecujący jest rozwój elektrolizerów z membraną PEM. Znane są idee zwiększenia sprawności tych urządzeń poprzez podgrzanie wody w elektrolizerze do ok. 80°C. Natomiast napięcie rozkładowe wody maleje blisko o 30% po przekroczeniu 100 °C (obszar A na rys.).

Napięcie rozkładowe

Najniższe napięcie zewnętrznego źródła prądu stałego potrzebne do wywołania reakcji elektrodowej to napięcie rozkładowe. Jest ono równe co najmniej sile elektromotorycznej ogniwa, w którym zachodzi samorzutnie analogiczna reakcja, ale w kierunku przeciwnym.





Michael Faraday (1791–1867), fizyk i chemik angielski, profesor Instytutu Królewskiego i Uniwersytetu w Oksfordzie, stworzył podstawy elektrochemii.



John Frederic Daniell (1790 – 1845) chemik i fizyk angielski został pierwszym profesorem chemii w nowo założonym King's College of London oprócz ogniwa, wynalazł higrometr (Quar. Journ. Sci., 1820), pirometr (Phil. Trans., 1830); oraz barometr wodny

I prawo elektrolizy Faradaya

Prawa Faradaya określają związek między ładunkiem elektryczności przepływającym przez roztwór a masą substancji wydzielonej na elektrodach podczas przepływu tego ładunku.

$$m = k \cdot I \cdot t \text{ lub } m = k \cdot q$$

Ładunek 1 mola elektronów opisywany jest przez 1 farad: **1 farad = 1 F = ładunek 1 mola elektronów = 96500**

Wartość 1 farada jest bezpośrednią konsekwencją wartości stałej Faradaya: $F = 96500 \text{ C/mol}$.

W układzie SI jednostką równoważnika proporcjonalności jest $[\text{kg/C}]$



I prawo elektrolizy Faradaya

Ładunek q potrzebny do wydzielenia lub wchłonięcia masy m jest dany zależnością

$$q = \frac{Fmz}{M}$$

gdzie:

F – stała Faradaya (C/mol)

z – ładunek jonu

M – masa molowa jonu (g/mol).

Inne sformułowanie drugiego prawa elektrolizy Faradaya brzmi:

Masy substancji wydzielonych w elektrolizerze na elektrodach podczas przepływu tego samego ładunku są wprost proporcjonalne do ich równoważników elektrochemicznych:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

Prawa elektrolizy

Drugie prawo Faradaya określa wielkość elektrochemicznego równoważnika k .

Stosunek masy molowej M substancji wydzielającej się na elektrodzie do iloczynu równoważnika elektrochemicznego k i liczby ładunkowej n reakcji elektrodowej dla jednego mola tej substancji jest wielkością stałą

F – stała Faradaya

$$F = \frac{M}{n \cdot k}$$

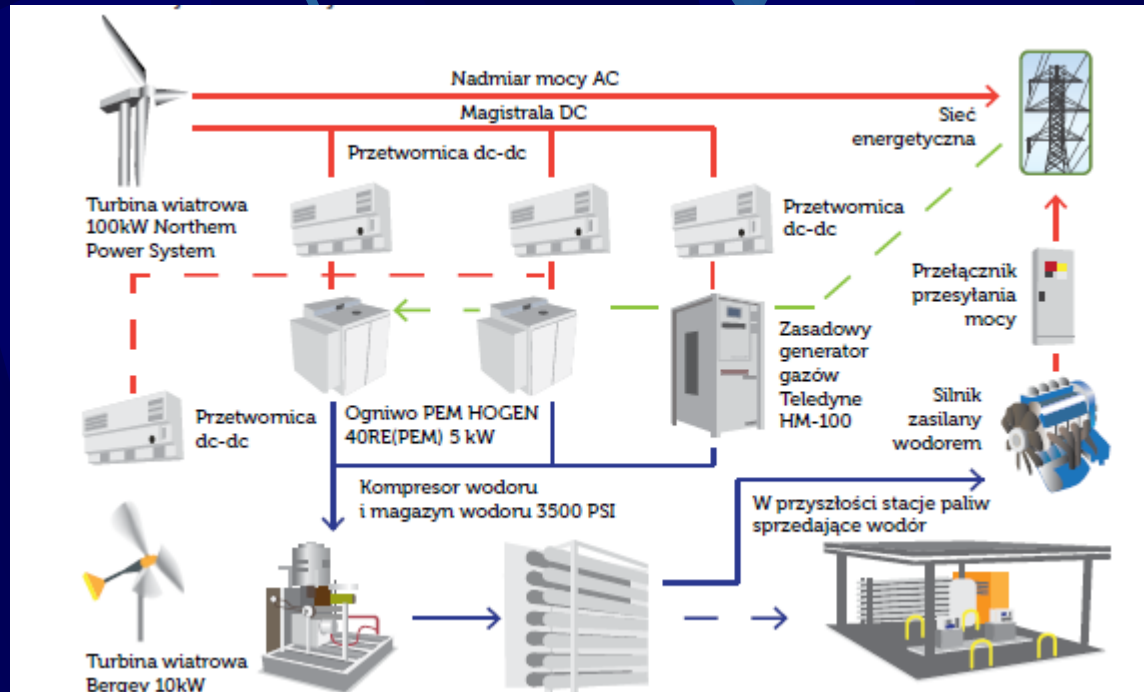
$$F = 96500 \text{ [C/mol = A} \cdot \text{s / mol]}$$

1F – ładunek 1 mola elektronów !!

Równanie elektrolizy to zależność łącząca oba prawa Faradaya:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \Leftrightarrow k = \frac{M}{n \cdot F} \\ 2 \Leftrightarrow m = k \cdot I \cdot t \end{array} \right\} m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t$$

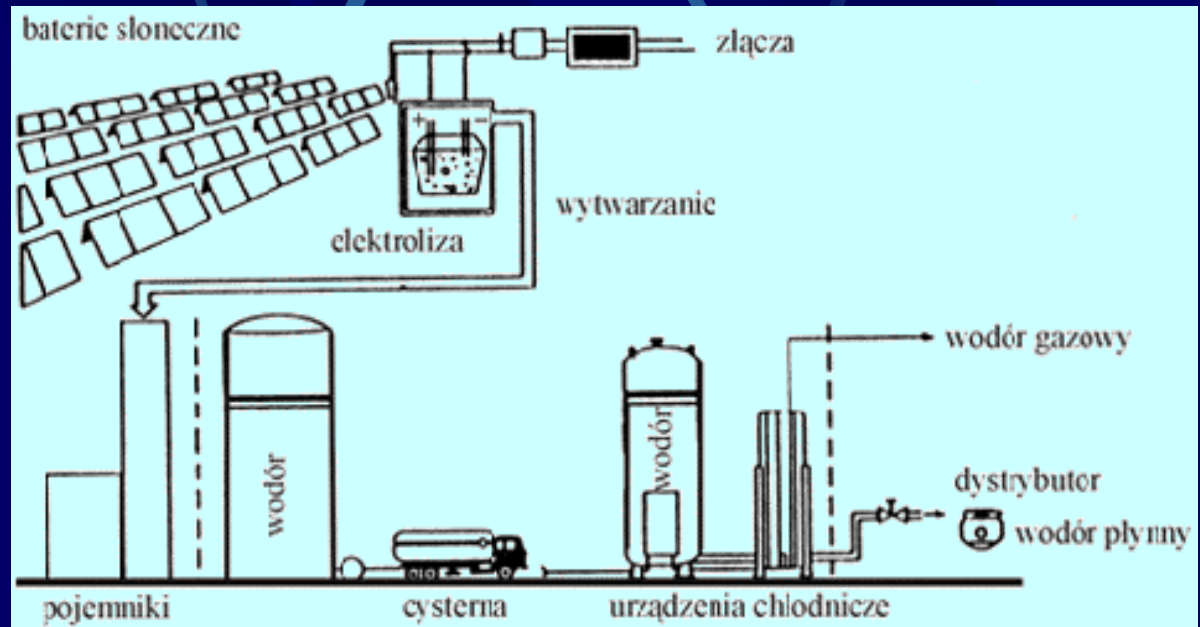
Możliwości uzupełnienia energii z wykorzystaniem elektrolizy



Inne metody otrzymywania wodoru

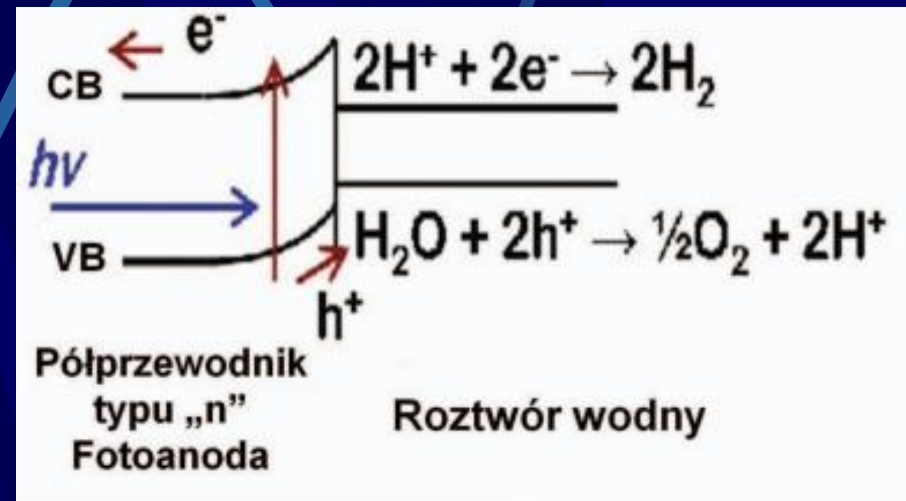
Fotoelektroliza

Ogniwo fotoelektryczne w połączeniu z katalizatorem działa jak elektrolizer, rozdzielając wodór i tlen bezpośrednio na powierzchni ogniwa. Jest obiecującym rozwiązaniem pod względem komercyjnym. Zaletą jest brak kosztów związanych z elektrolizerem i zwiększona wydajność.



PEC- *photo electrolysis cell*

- Idea ogniw fotoelektrochemicznych jest bardzo zbliżona do idei fotowoltaicznych ogniw słonecznych – materiał półprzewodnikowy absorbuje światło słoneczne, tylko w PEC energia promieniowania przekształcana jest na energię chemiczną. Powstała para elektron-dziura reagują z elektrolitem i powodują powstanie wodoru i tlenu
- Foton zaabsorbowany w półprzewodniku typu n generuje elektron i dziurę. Dziura utlenia wodę i powstaje tlen - jest to proces przebiegający na fotoanodzie, zaś elektron na katodzie redukuje wodę i powstaje wodór.



Inne metody otrzymywania wodoru

Technologia plazmowa (Norwegia)

Technologia oparta na plazmie, umożliwia w temperaturze 1600 °C rozdzielanie węglowodorów na wodór i czysty węgiel.

W MIT pracuje się nad konstrukcją reformera plazmowego nadającego się do produkcji wodoru z rozmaitych węglowodorowych substancji, w tym także - z ciężkich frakcji oleju. Ponadto jest przystosowany do pirolizy - termicznego procesu rozkładu ciężkich frakcji materiału organicznego, bez powietrza i tlenu. Amerykański reformer, zwany "Plazmotronem", pracuje przy temperaturze 2000 °C, z wydajnością 80 - 90 % H₂.

Technologia plazmowa umożliwia budowanie urządzeń bardziej kompaktowych i lżejszych od tradycyjnych. Wadą jest to, iż wymaga energii elektrycznej.

Inne metody otrzymywania wodoru

Można go także produkować z **biomasy**. W porównaniu z gazem naturalnym, który zawiera prawie 25 % (wagowo) wodoru, w biomasy stanowi on 6 - 6,5 %. Proces jest podobny do reformingu węglowodorów; pod wpływem wysokiej temperatury z biomasy otrzymuje się gaz, który następnie w obecności pary wodnej ulega rozkładowi wg. Równania:



Inne metody otrzymywania wodoru

Metoda biologiczna

Istnieją różnorodne biologiczne procesy, w których swobodny wodór powstaje bezpośrednio lub stanowi produkt uboczny. Można by wyróżnić dwa: *fotosyntezę* i *fermentację*. W pierwszym przypadku wodór powstaje w wyniku rozkładu wody enzymem hydrogenazą i ferredoksyną występującą w glonie zielonej algi. Powstający tlen jest potrzebny algom do przeżycia a wodór w tym przypadku jest produktem ubocznym.

Jednym z przykładów takiego mikroorganizmu może być glon *Chlamydomonas reinhardtii*, który w momencie usunięcia siarczanów z pożywki zaczyna wytwarzać wodór w efekcie działania enzymu hydrogenaza. Gazowy wodór generowany jest w ilości 4 ml/h z litra kultury tych alg.

- <https://www.youtube.com/watch?v=38ULHoKWZag>

Literature

- [1] Tarnaka M.: Development of Residential PEFC Cogeneration System in Osaka Gas. World Gas Conference, Amsterdam 2006.
- [2] Larminie J., Dicks A.: Fuel Cell Systems Explained. New York, John Wiley & Sons, 2002

- W 1875 Juliusz Verne w książce „Tajemnicza Wyspa” ustami inżyniera Cyrusa Smitha stwierdza *„Tak, moi przyjaciele, wierzę, że woda będzie kiedyś naszym paliwem, wodór i tlen, które ją tworzą, używane osobno lub razem, będą niewyczerpanym źródłem światła i ciepła [..]. Woda jest węglem przyszłości.”*

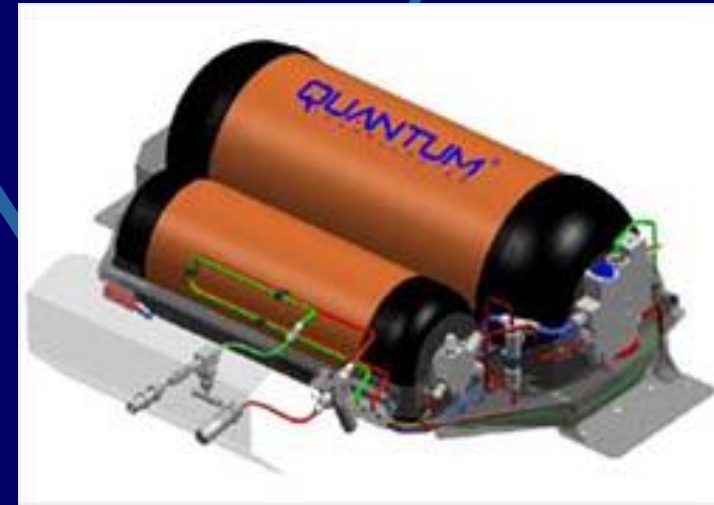


Magazynowanie wodoru

- **sprężony** w postaci gazowej w zbiornikach ciśnieniowych; sposób ten może być stosowany tylko w rozwiązaniach stacjonarnych ze względu na ciężar zbiorników i niebezpieczeństwo wybuchu w czasie transportu
- **skroplony** w silnie opancerzonych i termostatowanych zbiornikach; firma BMW bada możliwość wykorzystania tego sposobu do napędu samochodu,
- **w postaci związków międzymetalicznych** ze stopem lantanu z kobaltem i samaru z niklem; proszki wykonane z tych stopów w zbiorniku pod ciśnieniem 0,4 MPa pochłaniają tyle wodoru, ile można zmagazynować w tym samym, ale pustym zbiorniku pod ciśnieniem 100MPa; odkręcenie zaworu i lekkie ogrzanie zbiornika uwalnia wodór.
- **w postaci wodorków**; jedna jednostka objętości litu jest w stanie pochłonąć w trakcie reakcji z wodorem ok. 1600 objętości wodoru; uzyskany wodorek w zetknięciu z wodą uwalnia wodór; stopy tytanu z żelazem, magnezu z niklem tworzą przy chłodzeniu wodorki o dużej gęstości zmagazynowanej energii podczas ogrzewania wodorków odzyskuje się wodór
- **na powierzchni materiałów** o bardzo rozwiniętej powierzchni

Magazynowanie wodoru w postaci gazowej

- Obecnie to najpopularniejsza forma magazynowania wodoru.
- Energia kompresji odpowiada 10% wartości cieplnej wodoru
- Magazynuje się go zwykle w zbiornikach wysokociśnieniowych pod ciśnieniem 20-75 MPa.
- Materiał zbiorników to: stal austenityczna AISI 316, 304,34 L, 316 L, stopy Al., stopy Cu oraz kompozyty na bazie włókien węglowych



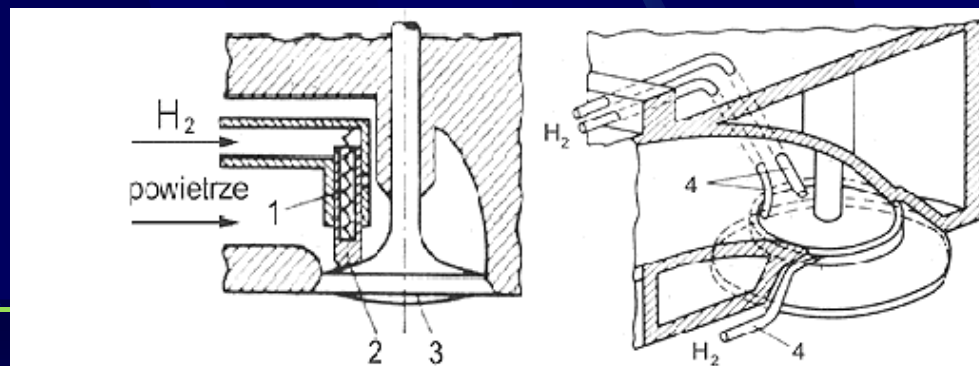
Wykorzystanie płynnego wodoru w silnikach spalinowych

BMW 7serii 7 wyposażone są w 140 litrowy zbiornik (umieszczony za tylnymi siedzeniami), który zapewnia zasięg rzędu 400km.

Paliwo wodorowe przechowywane w butlach pod ciśnieniem 30 MPa doprowadzone jest do silnika po zredukowaniu ciśnienia do 0,15 MPa. Aby zachować bezpieczeństwo w układzie zastosowano zawory elektromagnetyczne zamykające wypływ gazu przy włączonym zapłonie oraz zawór zwrotny zabezpieczający cofnięciu się płomienia do instalacji gazowej.

Najbardziej dogodnym okazuje się konwencjonalny silnik czterosuwowy o stopniu sprężania około 16-17.

Podstawowe problemy: eliminacja przedmuchów mieszanki wodorowej do skrzyni korbowej, dobór materiałów konstrukcyjnych podstawowych elementów silnika, opracowanie układów zasilania, dobór środków smarnych



1- głowica, 2- prowadnica zaworowa, 3- zawór, 4- kanał promieniowy w prowadnicy zwrotnej, 5-króciec

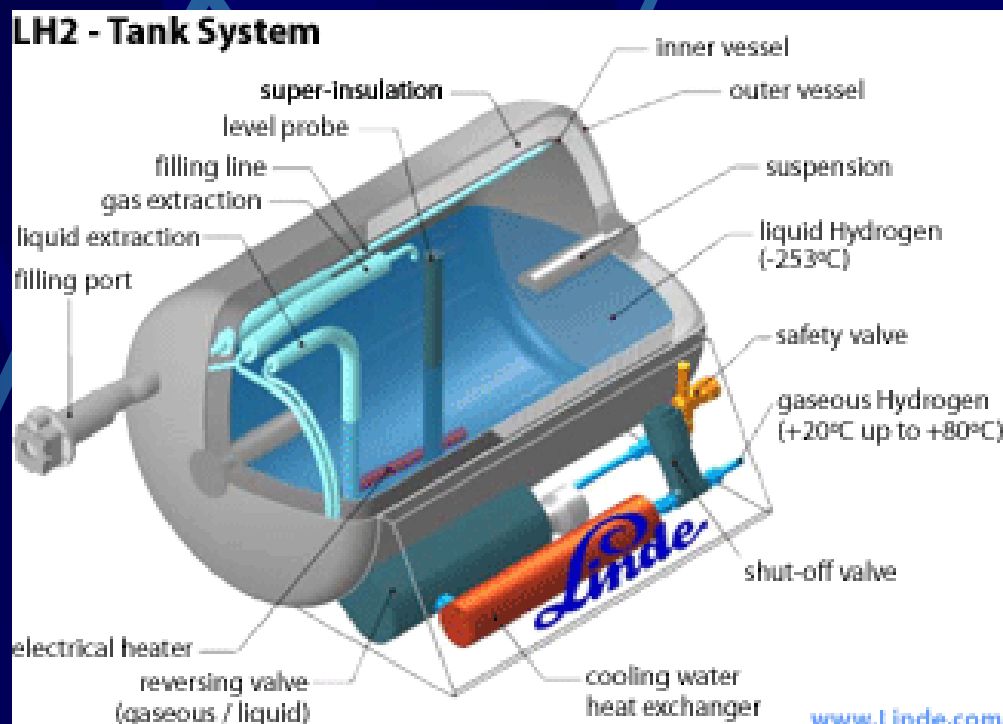
Magazynowanie wodoru płynnego

Technika bardzo droga- skraplanie wymaga energii odpowiadającej 30% wartości opałowej wodoru

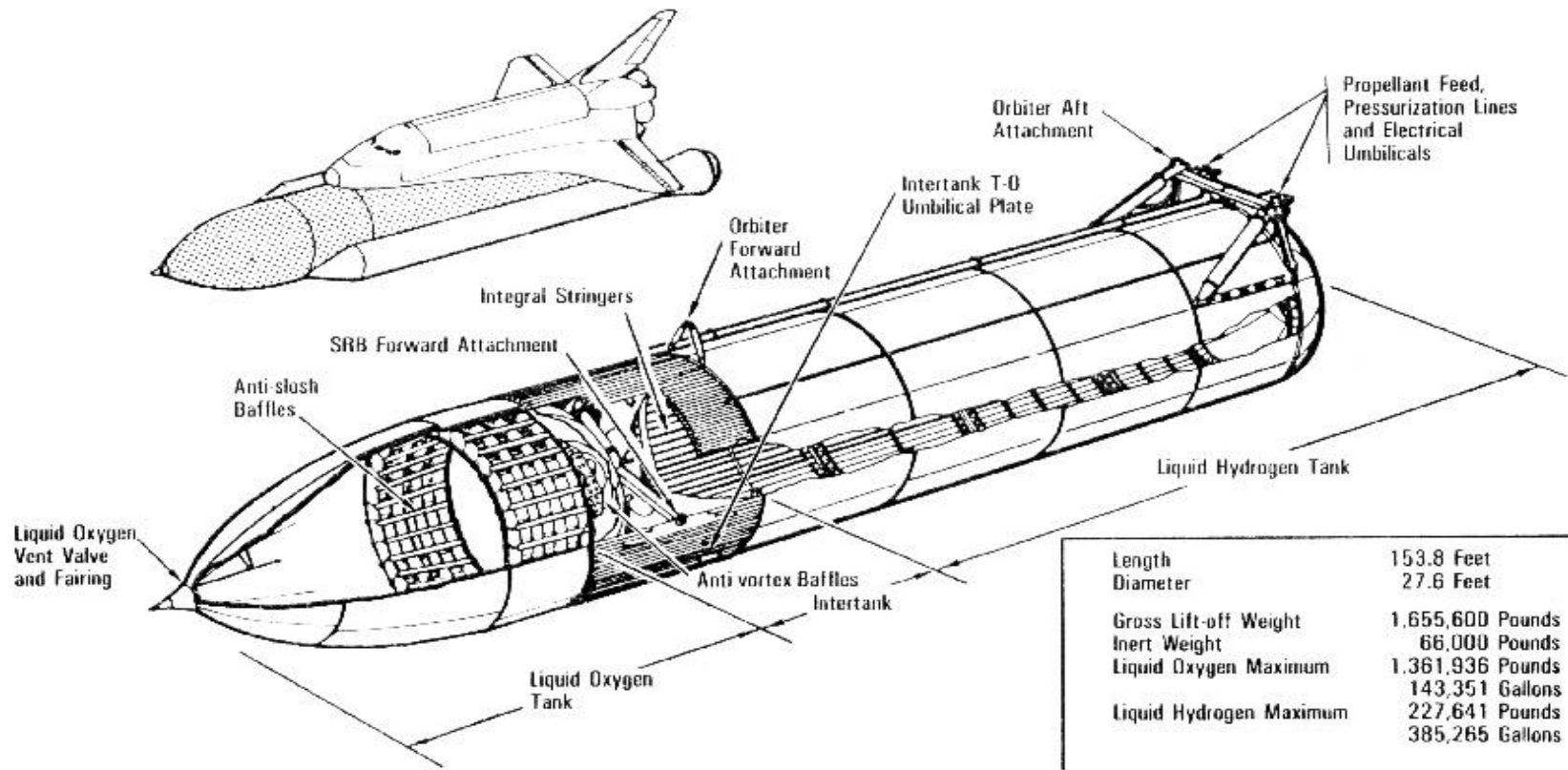
Ciekły wodór musi być przechowywany w temperaturze 20K. Przechowuje się go w zbiornikach z izolacją termiczną próżniową o podwójnych ściankach.

100 l płynnego wodoru = 350 m l benzyny

Dziennie ze zbiornika ubywa 1-3% wodoru



Magazynowanie wodoru płynnego



Length	153.8 Feet
Diameter	27.6 Feet
Gross Lift-off Weight	1,655,600 Pounds
Inert Weight	66,000 Pounds
Liquid Oxygen Maximum	1,361,936 Pounds
	143,351 Gallons
Liquid Hydrogen Maximum	227,641 Pounds
	385,265 Gallons

(All Weights Approximate)

Lightweight External Tank

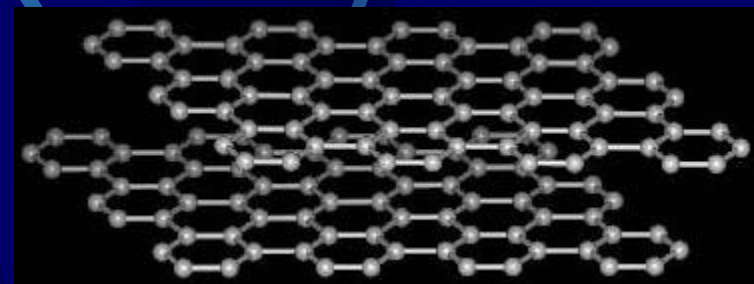
Budowa nanorurek



Nanorurki, to nic innego jak ułożone w specyficzny sposób atomy węgla

Przykład nanorurki

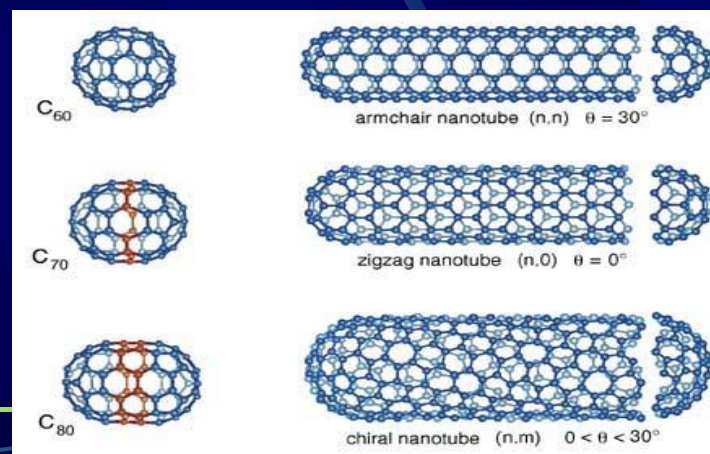
Nanorurki są strukturami o średnicy wewnętrznej wynoszącej od ułamka do kilkuset nanometrów, oraz długości rzędu nawet kilku tysięcy nanometrów.



RYS. 2 Struktura grafitu

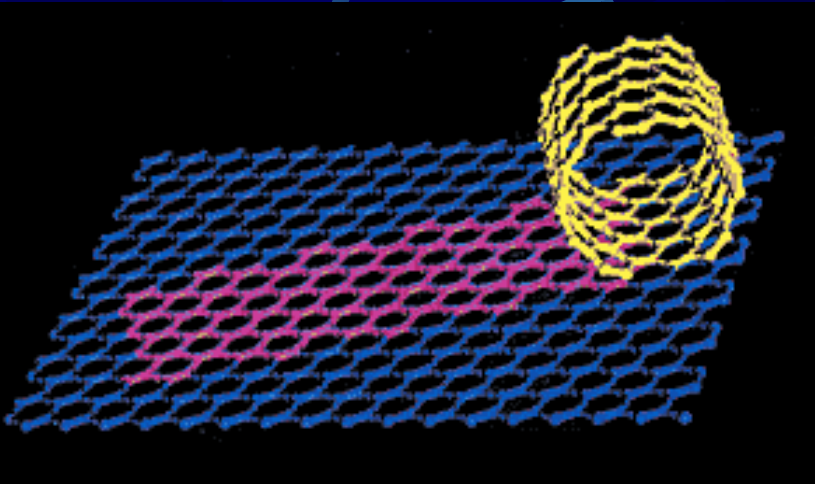
Nanorurki mają strukturę przestrzenną bardziej zbliżoną do grafitu niż do diamentu. W graficie tak jak na [Rys. 2] istnieją równoległe płaszczyzny składające się z atomów węgla połączonych w pięciokąty.

Nanorurkę można sobie wyobrazić jako jedną warstwę grafitu zwiniętą w rulon. Końce powstałej w ten sposób cząsteczki zamknięte są połówkami fulerenów, tak ja to widać na [Rys. 3].

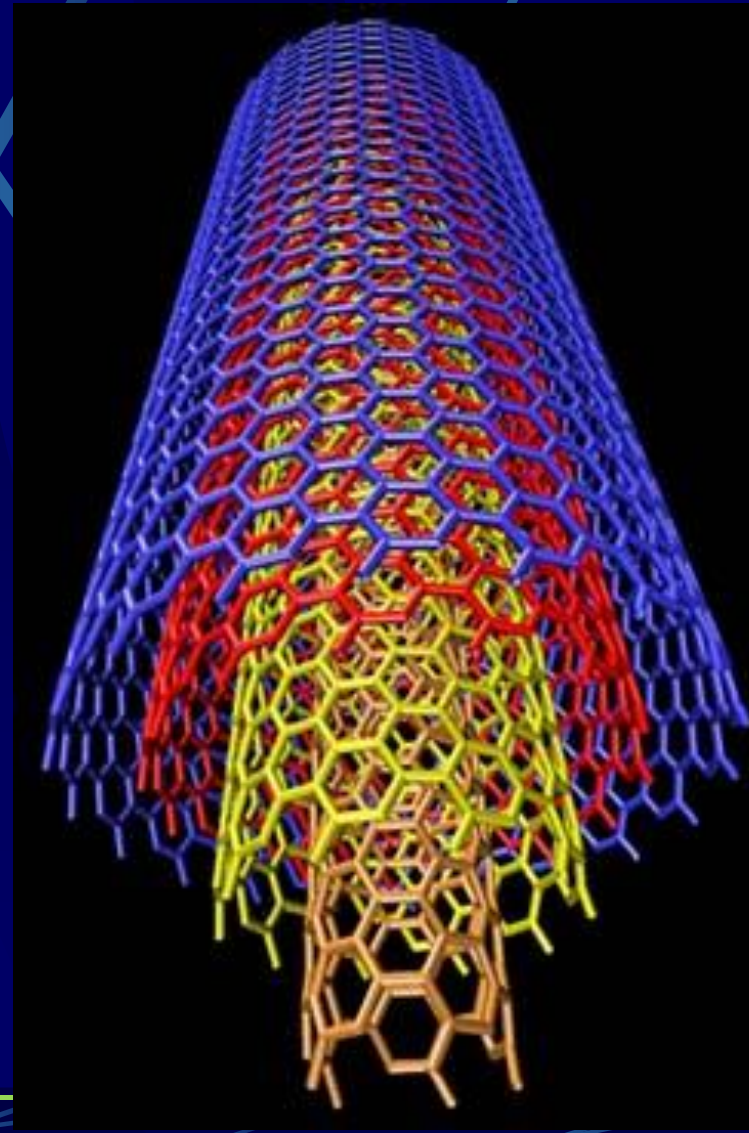


RYS. 3 skrętność nanorurek oraz ich pokrewieństwo z fulerenami

Nanorurki



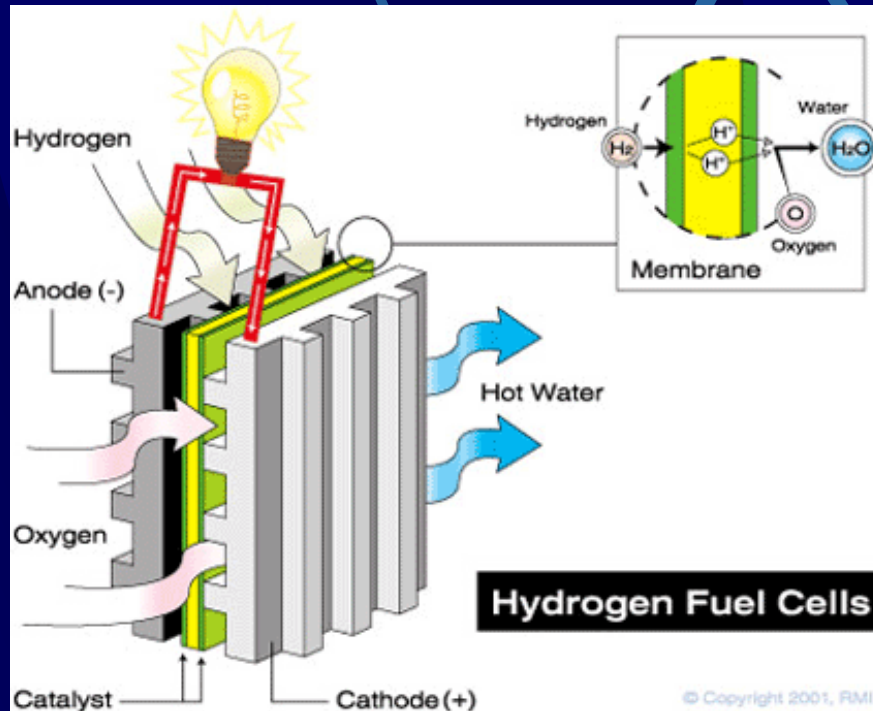
jednościennych o średnicy dochodzącej do ułamków nanometra, a długości o wiele większej (rzędu mikrometra). Można je wyobrażać sobie jako warstwy atomów węgla (takie, jak w graficie), które zostały zrolowane.



wielościenne

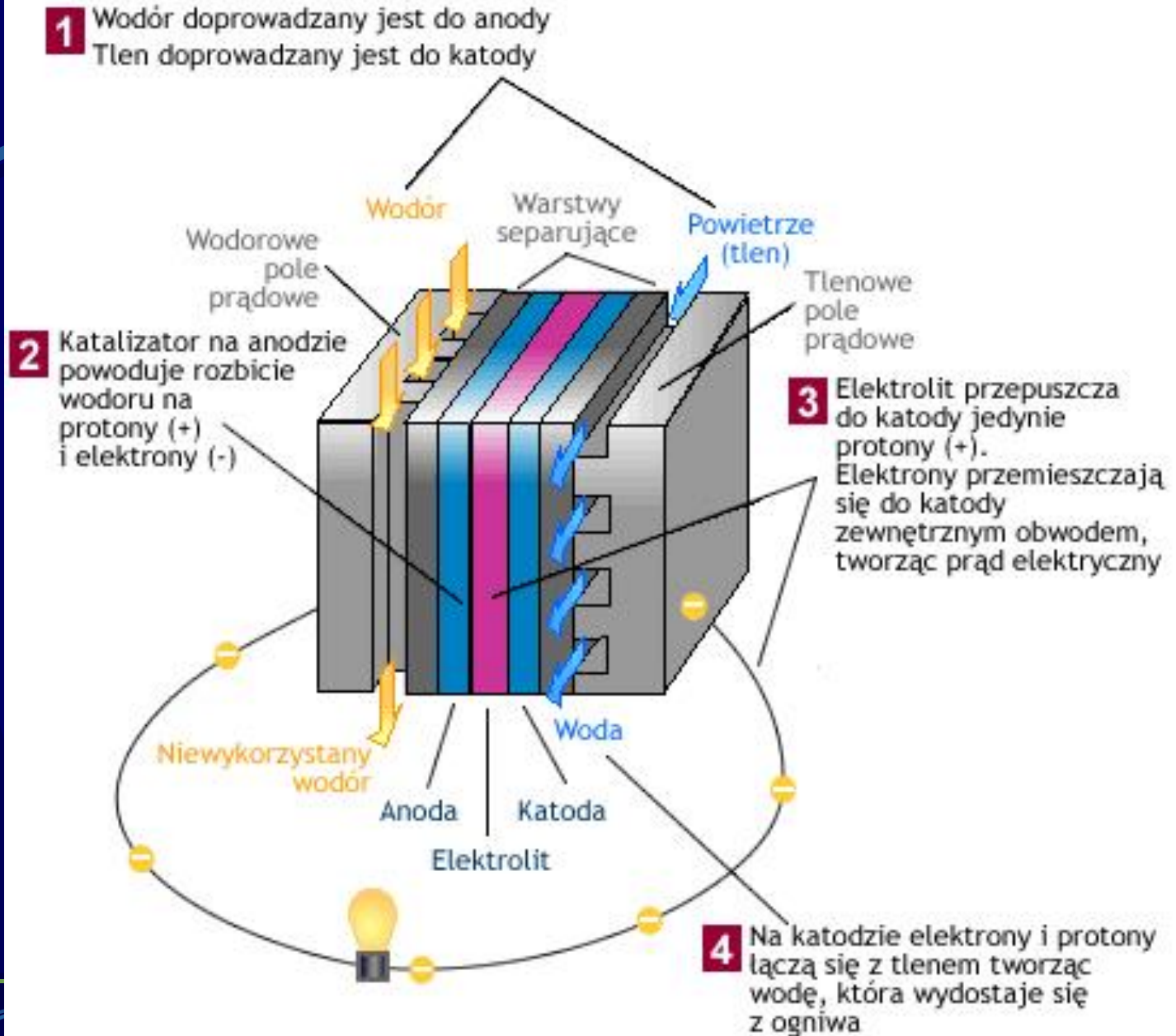
Ogniwa paliwowe

Ogniwo paliwowe są urządzeniami elektrochemicznymi przekształcającymi energię chemiczną paliwa bezpośrednio w energię elektryczną i ciepło. Zachodzą w nich procesy podobne do spalania ale zachodzące izotermicznie i bez płomienia.



Ogniwo składa się z układu dozowania paliwa (np. wodoru) oraz utleniacza (zazwyczaj tlenu zawartego w powietrzu) i dwóch elektrod (anody, katody) znajdujących się po przeciwległych stronach warstwy elektrolitu.

Wykorzystanie wodoru do bezpośredniej produkcji energii elektrycznej



Ogniwa paliwowe

- Najbardziej rozpowszechnione typy ogniw i ich dane

Ogniwo paliwowe	Temperatura pracy [°C]	Rodzaj elektrolitu	Paliwo	Utleniacz	Sprawność [%]
Alkaliczne	80-90	roztwór alkaliczny KOH, NaOH	wodór	tlen	50-65
Polimerowe	70-90	Membrana polimerowa	wodór, metanol	tlen, powietrze	50-65
Fosforowe	160-220	Kwas fosforowy H_3PO_4	wodór, metan	powietrze	35-45
Węglanowe	650	Węglan potasu K_2CO_3	wodór, metan, gaz węglowy	powietrze	45-60
Z tlenków metali	850-1000	Stabilizowany cyrkon i itr ZrO_2 , Y_2O_3	wodór, metan, gaz węglowy	powietrze	50-60

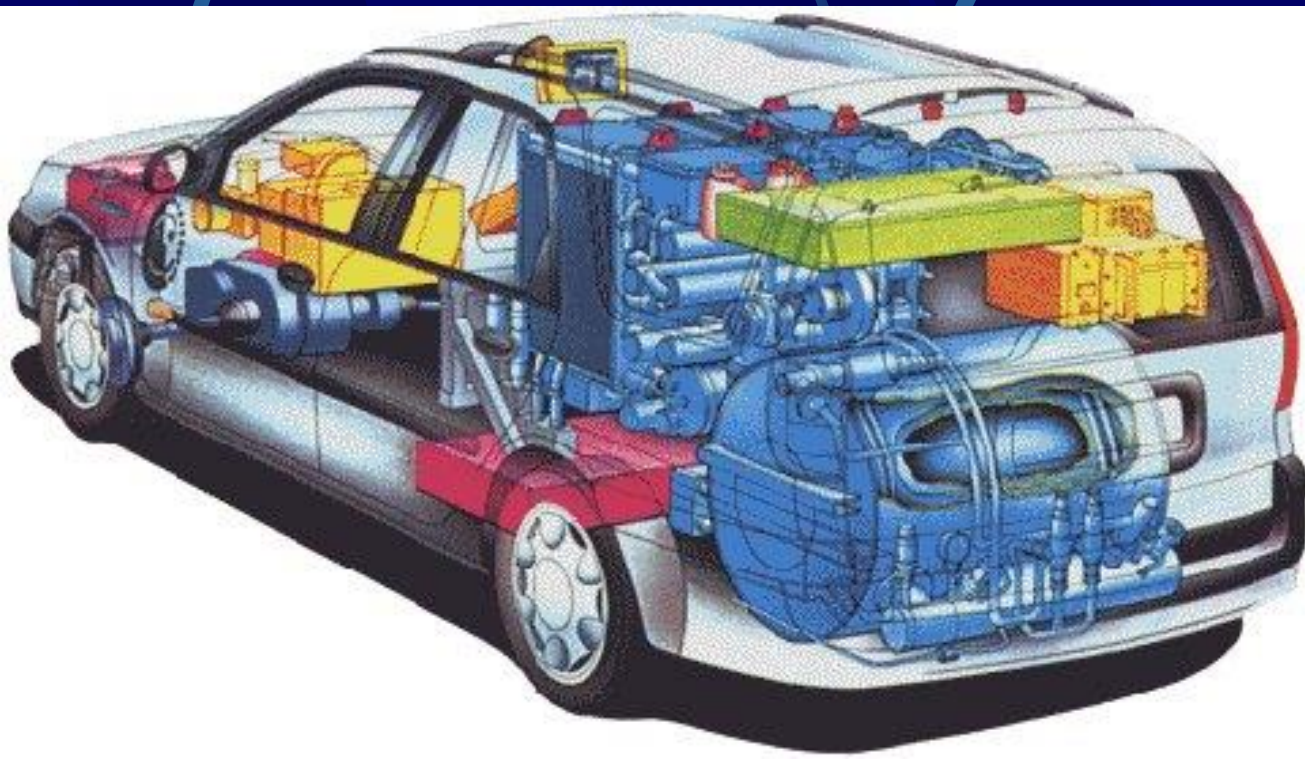
Zastosowanie ogniw paliwowych w motoryzacji

Zalety:

- brak emisji spalin
- minimalny hałas
- zalety trakcyjne

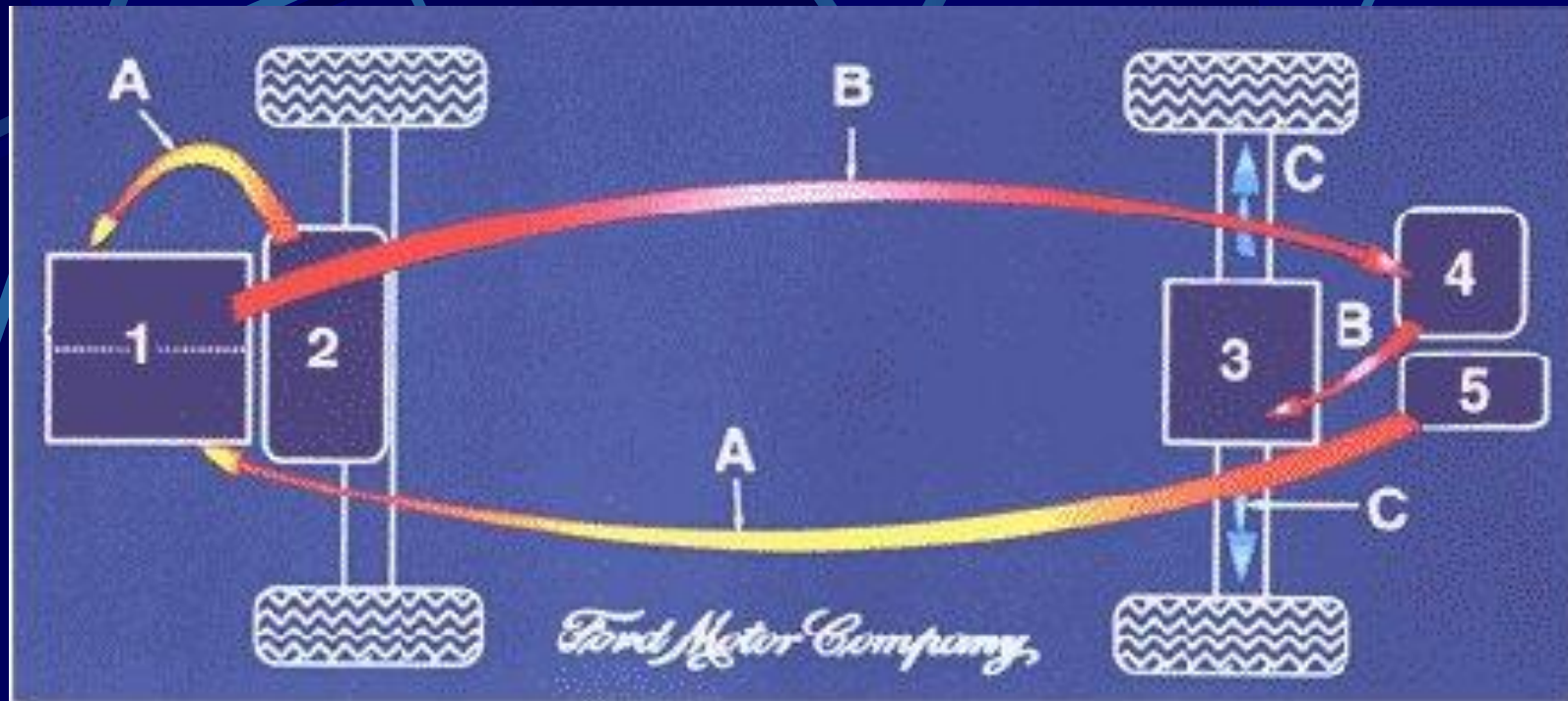
Wady:

- mały zasięg
- masa użyteczna mała
- potrzebne dodatkowe źródło energii (rozruch ogniwa ok..3min.)
- duże koszty



W nadwoziu Laguny kombi zainstalowano kriogeniczny zbiornik ciekłego wodoru, mieszczący 8 kg gazu. Zestaw 135 ogniw paliwowych zapewnia napięcie 90 V i moc 30 kW oraz zasięg około 400 km.

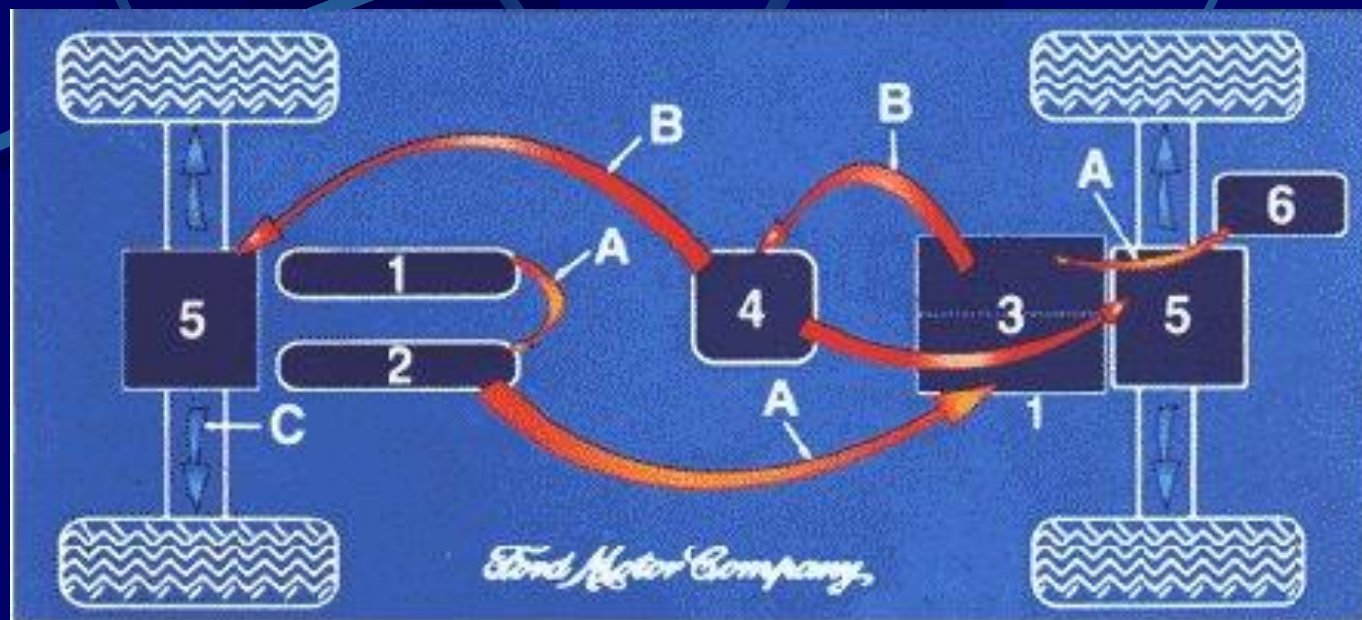
Prototyp Renault Fever



Schemat działania pojazdu z ogniwem paliwowym zasilanym ze zbiornika wodoru.

W konstrukcji tej zachodzi podwójna przemiana energii chemicznej (A-B) wodoru ze zbiornika (2) w elektryczną za pomocą ogniwa paliwowego (1). Uzyskany w ten sposób prąd jest kierowany do przetwornicy (4) i zamieniany na postać dogodną dla silników trakcyjnych (3), gdzie zachodzi jej przemiana na energię mechaniczną (B-C). Część energii elektrycznej jest zużywana do napędu sprężarki tłoczącej powietrze do ogniwa (C-A) [27].

- Mercedes-Benz



Schemat zasilania pojazdu NECAR 3 z reformingiem metanolu jako źródłem wodoru:

1 - zbiornik metanolu, 2 - reformer, 3 - ogniwo paliwowe, 4 - przetwornica, 5 - silnik trakcyjny, 6 - sprężarka dostarczająca powietrze do ogniwa

zasięg 500 km przy zbiorniku mieszczącym 50 dm³ metanolu. Osiągana prędkość maksymalna NECARA wyniesie 145 km/h, natomiast właściwości dynamiczne umożliwią uzyskiwanie prędkości 80 km/h w ciągu 13 sekund od startu.

Zastosowanie metanolu pozwala na użycie wygodnego w dystrybucji paliwa w ciekłej postaci, które rozkładane jest w pokładowym reaktorze na wodór, stosowany jako paliwo w ogniwie PEM oraz na odpadowy CO₂, który nieco psuje ideę pojazdu o zerowej emisji.

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ





Zdjęcie wykonane w 3 sek. po zapłonie.



Zdjęcie wykonane w 60 sek. po zapłonie.

Zapłon zbiornika wodoru (lewa część zdjęcia) i takiego samego zbiornika z benzyną (w prawej części). [3]