POLITYKA ENERGETYCZNA
Tom 10 ✧ Zeszyt 1 ✧ 2007
PL ISSN 1429-6675

Anna MARZEC*

Problemy wodorowego paliwa

STRESZCZENIE. Współczesne procesy produkcji wodoru z paliw kopalnych lub wody związane są z emisją dwutlenku węgla, wobec czego należy je skojarzyć z wydzielaniem i depozycją CO_2. Jeśli tak się stanie, powstanie problem konkurencyjności pomiędzy energią elektryczną – także wytwarzaną w skojarzeniu z depozycją – a wodorem.

Transport wodoru od producenta do użytkownika wymaga nowych technologicznych rozwiązań w zakresie przesyłu i dystrybucji oraz szczególnie starannego zapewnienia bezpieczeństwa z uwagi na szeroki zakres wybuchowości i palności tego gazu. Obecnie wodór nie jest w stanie konkurować z przesyłem energii elektrycznej. Zastosowanie wodoru do napędu silników w transporcie samochodowym to przede wszystkim dotąd nierozwiązany problem zaopatrzenia samochodów w taką ilość wodoru, która umożliwi pojazdom uzyskanie podobnego zasięgu (po jednorazowym tankowaniu), jaki charakteryzuje samochody o napędzie węglowodorowym. Tego rodzaju bariery nie występują w sektorze transportu samochodowego, w którym stosowany byłby napęd hybrydowy (napęd paliwami węglowodorowymi współpracujący naprzemiennie z napędem elektrycznym).

Stan zaawansowania nowych rozwiązań w zakresie produkcji i szerokiego zastosowania wodoru jako paliwa rokuje nadzieje na osiągnięcie dojrzałości nie wcześniej niż po 30–40 latach, tymczasem ochrona klimatu wymaga szybkiego działania.

SŁOWA KLUCZOWE: wodór, procesy produkcji, transport, wybuchowość wodoru, energia elektryczna, przesył, zaopatrzenie samochodów w wodór, samochody hybrydowe, wodór a energia elektryczna, konkurencyjność.

---

* Prof. dr hab. inż. — były pracownik Zakładu Karbochemii PAN w Gliwicach; e-mail: marzeca@neostrada.pl

Recenzent: prof. dr hab. inż. Roman NEY

Wprowadzenie

W niektórych kręgach forsowana jest opinia, iż radykalnym sposobem obniżenia emisji gazów cieplarnianych, a także rozwiązaniem zapewniającym uniezależnienie od dostaw ropy i gazu, jest wodór. Umożliwi on bowiem produkcję „czystej" energii cieplnej i elektrycznej oraz zapewni napęd dla sektora transportu samochodowego. Warto zatem przyjrzeć się bliżej tej wodorowej perspektywie.

1. Produkcja wodoru z surowców kopalnych

Wodór może być produkowany z gazu ziemnego, frakcji ropy naftowej lub z węgla. Jednak w Polsce, z oczywistych powodów braku własnych, znaczących zasobów ropy i gazu ziemnego, surowcem do produkcji wodoru powinien być węgiel. Technologie takiej produkcji (reforming parą wodną, półspalanie, autotermiczny reforming, zgazowanie) są w mniejszym lub większym stopniu znane i w żadnym wypadku nie wymagają opracowań od podstaw. Produkcja wodoru z paliw kopalnych mogłaby być zatem uruchomiona w skali przemysłowej w stosunkowo krótkim czasie (kilka lat). Pojawia się tu problem innego rodzaju. Wszystkie te technologie wymagają stosowania wysokich temperatur. Jeśli ciepło potrzebne do przeprowadzenia tych reakcji będzie pochodziło ze spalania surowców kopalnych, to taka produkcja wodoru będzie nierozerwalnie związana z emisją dwutlenku węgla. Drugim źródłem dwutlenku jest reakcja jego powstawania, nieodłącznie związana z reakcjami generującymi wodór.

Wniosek: procesy produkcji wodoru z paliw kopalnych, a w szczególności z węgla, muszą być skojarzone z procesami wydzielania dwutlenku węgla w czasie produkcji wodoru oraz deponowaniem (tzw. sekwestracją) go w sposób umożliwiający izolację od atmosfery. Jeśli ten warunek nie zostanie spełniony, nie może być mowy o tym, że stosowanie wodoru jako paliwa przyczyni się do obniżenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery.

2. Sekwestracja dwutlenku węgla

Realizacja sekwestracji wiąże się z koniecznością znalezienia odpowiednio szczelnych złóż podziemnych, które uniemożliwiłyby jakikolwiek wyciek dwutlenku do atmosfery i odcięłyby go od kontaktu ze złożami podziemnych wód. Takie rozwiązanie wymaga czasu i odpowiednich nakładów finansowych.

Jeśli sekwestracja będzie już możliwa do realizacji, to pojawi się następna wątpliwość. Przecież produkcję energii elektrycznej z węgla lub gazu ziemnego można także skojarzyć

z sekwestracją dwutlenku węgla i otrzymać w ten sposób całkowicie czystą energię elektryczną. A jeśli tak, to każde przedsięwzięcie inwestycyjne zmierzające do produkcji wodoru należy porównać pod względem dojrzałości technologicznej, efektywności energetycznej i kosztów z budową lub modernizacją elektrowni czy elektrociepłowni, które dostarczałyby taką samą ilość energii użytecznej. Istotne także jest to, iż zakres wykorzystywania energii elektrycznej i wodoru jest podobny. Może ona być stosowana tak w ciepłownictwie, jak i w sektorze transportu samochodowego.

3. Wodór produkowany z wody

Woda jest bardzo trwałym związkiem i jej rozkład wymaga dużej ilości energii. Teoretycznie wodór mógłby być produkowany z wody na drodze elektrolizy. Takie rozwiązanie nie jest jednak ani realne, ani pożądane. Warto w tym miejscu przytoczyć następujące dane. Wyprodukowanie takiej ilości wodoru, aby można było zaopatrzyć weń cały transport samochodowy w USA, wymagałoby tam podwojenia obecnej produkcji energii elektrycznej. Rezultatem takiego rozwiązania byłby nie tylko wodór, ale także wielomiliardowe nakłady na budowę nowych elektrowni, podwojenie dotychczasowej emisji dwutlenku węgla z elektrowni i problemy z poborem dużych ilości wody, której mogłoby nie starczyć dla jej dotychczasowych użytkowników.

Argument, że energię elektryczną potrzebną do elektrolizy wody można produkować z odnawialnych źródeł energii również nie wydaje się istotny. Jeśli bowiem byłaby dostępna prawdziwie czysta energia elektryczna z odnawialnych surowców, to znów pojawia się pytanie – po co produkować wodór, skoro mielibyśmy do dyspozycji czystą energię elektryczną?

Obiecującym rozwiązaniem mogłaby być produkcja wodoru z wody przy użyciu energii jądrowej, ale na nowoczesne, bezpieczne technologie produkcji energii jądrowej w skali przemysłowej trzeba jednak poczekać kilka dziesiątków lat.

4. Wodór z biomasy

Tę koncepcję, podobnie jak produkcję energii cieplnej czy elektrycznej z biomasy, charakteryzuje zasadnicze ograniczenie. Biomasa nie może być głównym źródłem energii, ponieważ może ona być pozyskiwana jedynie z ograniczonej powierzchni, która przede wszystkim musi być wykorzystywana do produkcji żywności dla ludzi i hodowli zwierząt. Stąd też przewidywany udział biomasy w produkcji energii wynosi zaledwie kilka procent potrzebnej energii. Jedynym wyjątkiem jest Brazylia, na terenie której produkcja biomasy może zapewnić naprawdę duży udział w produkcji energii.

5. Transport wodoru od producenta do użytkownika

Dystrybucja wodoru wymaga odpowiedniej infrastruktury, obejmującej rurociągi, samochody ciężarowe przystosowane do przewozu dużych ilości wodoru, instalacje do magazynowania wodoru na stacjach dostarczających ten gaz do detalicznych odbiorców, kompresory i dystrybutory. Tu należy brać pod uwagę szczególne właściwości wodoru. Jedna z nich wynika z faktu, iż molekuły wodoru (nieporównywalnie mniejsze od cząsteczek jakichkolwiek innych substancji występujących na ziemi) mają zdolność do przenikania przez materiały konstrukcyjne. Następna związana jest z jego wysoką skłonnością do wybuchu (obszar wybuchowości wodoru to od 4 do 75% objętościowych w mieszaninie z powietrzem, a np. dla metanu tylko 5–15% obj.). Nie można zatem żywić nadziei, że do dystrybucji wodoru można wykorzystać urządzenia stosowane do dystrybucji gazu ziemnego. W istocie, każdy element sieci dystrybucji wodoru wymaga nowych technicznych rozwiązań.

Pewną nadzieję na wykorzystanie infrastruktury przesyłu gazu ziemnego można wiązać z ostatnim doniesieniem, według którego dodatek wodoru do gazu w ilości nie przekraczającej 17% obj., nie powoduje negatywnych skutków. A zatem wodór mógłby znaleźć niszowe zastosowanie jako komponent gazu ziemnego, zmniejszający ewentualny deficyt tego gazu.

Dobrze znany jest fakt, iż w sieci dystrybucji gazu ziemnego występują wycieki gazu do atmosfery z wielu różnych przyczyn. Niektóre źródła podają, że wycieki te sięgają 10% przesyłanego gazu ziemnego. Według innych, ocena ta jest zawyżona. Ale w odniesieniu do wodoru, 10 %-wy wyciek do atmosfery na pewno nie byłby oceną zawyżoną. Uwolniony wodór szybko przenikałby do górnych warstw atmosfery (jest to bowiem najlżejsza substancja w porównaniu z innymi składnikami atmosfery) i tam wchodziłby w reakcję z ozonem w wyniku czego warstwa ozonowa, stanowiąca naturalną ochronę ziemi przed zbyt intensywnym promieniowaniem ultrafioletowym, ulegałaby zniszczeniu.

Tak czy inaczej, przesył wodoru od producenta do użytkownika to nowe wyzwanie techniczne. Porównanie z realizowanym od wielu lat przesyłem energii elektrycznej nie wymaga żadnych komentarzy.

6. Wodór w sektorze transportu samochodowego

Podstawowa trudność w zastosowaniu wodoru jako napędu w samochodach, to problem zaopatrzenia pojazdów w to paliwo. Samochód osobowy powinien mieć możliwość jednorazowego zatankowania wodoru w ilości kilku kilogramów. Taka ilość wodoru umożliwiłaby przebieg około 500 km, czyli podobny do tego jak po jednorazowym tankowaniu benzyny czy oleju napędowego.

Pozornie najprostsze rozwiązanie to zaopatrzenie samochodu w butle zawierające sprężony gazowy wodór. Duże butle, w których wodór jest obecnie dostarczany do użytkowników (zaopatrzenie laboratoriów, spawaczy itp.) zawierają 40 l wodoru pod ciśnieniem 150 atmosfer, czyli około 0,6 kilograma wodoru. A zatem, aby zaopatrzyć samochód w 3 kG wodoru należałoby zamontować w nim pięć takich butli. A ciężar własny każdej z tych butli to kilkadziesiąt kilogramów. Trzeba więc zastosować butle zawierające wodór pod kilkakrotnie wyższym ciśnieniem, np. około 600 atmosfer. Tu pojawiają się następne trudności. Energia potrzebna do tak znacznego sprężenia wodoru u producenta butli wodorowych wynosiłaby około połowy tej energii jaką zawierałby transportowany w ten sposób wodór. To decyduje o niskiej efektywności energetycznej użytkowania tak wysoko sprężonego wodoru. Ponadto trzeba opracować nowe materiały konstrukcyjne i sposób produkcji pojemników dla wodoru pod takim wysokim ciśnieniem. W USA doświadczalną produkcją i testowaniem pojemników na ciśnienie wodoru wynoszące 680 atmosfer (10 000 psi) zajmuje się głównie firma Quantum Technologies. Materiał konstrukcyjny stanowi kilka warstw różnych kompozytów polimerowych oraz wewnętrzna warstwa specjalnego (używanego do konstrukcji pojazdów kosmicznych) aluminium, która jest nieprzepuszczalna dla wodoru; takie zbiorniki są stosunkowo lekkie. Ewentualne powodzenie w tym zakresie nie eliminuje jednak w żadnej mierze konieczności zużycia dużej ilości energii na kompresję wodoru do tak wysokich ciśnień.

Podobnie problematycznie przedstawia się transport wodoru w samochodach w postaci ciekłej (LH2). Tu także zużycie energii potrzebne do skroplenia wodoru jest bardzo duże, bowiem w celu skroplenia wodoru trzeba gaz oziębić do temperatury minus 253°C. A co z utrzymaniem wodoru w samochodzie w ciekłej postaci, to znaczy w temperaturze około –250°C? Tu konieczne jest zastosowanie albo systemu chłodzenia zbiornika ciekłego wodoru za pomocą ciekłego azotu albo izolacji próżniowej (zbiornik ciekłego wodoru umieszczony wewnątrz drugiego zbiornika, w którym panuje próżnia) Chłodzenie za pomocą ciekłego azotu byłoby na pewno skuteczne. Zasada chłodzenia za pomocą ciekłego azotu polega na tym, iż ciekły azot umieszczony w zbiorniku (z otwartym wentylem) mógłby odparowywać do atmosfery i pobierać potrzebne do parowania ciepło z otoczenia zbiornika ciekłego wodoru. Wyciek azotu do atmosfery nie stanowi żadnego zagrożenia dla bezpieczeństwa pojazdu (azot nie pali się i nie jest wybuchowy), ani też dla atmosfery (azot to naturalny główny składnik atmosfery).

Trudno jednak odnosić się optymistycznie do tej perspektywy, bowiem łączy się ona z dodatkowym wyposażeniem samochodu w butlę azotową oraz z koniecznością tankowania nie tylko ciekłego wodoru, ale także ciekłego azotu.

Nad koncepcją zaopatrzenia samochodów albo w ciekły wodór (LH2), albo wysoko sprężony gazowy wodór (GH2) pracuje obecnie jeden z instytutów w USA (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA). Testują zbiorniki wytrzymałe na ciśnienie 700 atmosfer. Możliwość utrzymywania w nich niskiej temperatury ma być zrealizowana dzięki zastosowaniu wspomnianej izolacji próżniowej w celu zapobiegania transferowi ciepła z otoczenia.

Wspomnieć należy, iż w Berlinie działają już cztery stacje zaopatrujące kilkanaście doświadczalnych samochodów (BMW, Daimler, Ford, GM) w wodór sprężony (tylko do 350 atmosfer) lub ciekły.

Innym rozwiązaniem problemu magazynowania wodoru w pojazdach samochodowych mogą być nowe materiały (specjalnie aktywowany węgiel, wodorki metali), które są zdolne do pochłaniania wodoru i do jego wydzielania w wyższej temperaturze w porównaniu z temperaturą, w której materiały te zaadsorbowały wodór. Materiały te byłyby instalowane w samochodach w pojemnikach pracujących pod niewielkim ciśnieniem. Problem jednakże w tym, iż masa pochłoniętego wodoru w stosunku do masy pochłaniającego materiału jest doprawdy niewielka, a postęp w tej dziedzinie, mimo intensywnych badań prowadzonych od kilkunastu lat, jest bardzo umiarkowany.

Trafną ilustracją wielce umiarkowanych nadziei na szybki postęp w dziedzinie magazynowania wodoru w wspomnianych materiałach, są cele sformułowane przez Ministerstwo Energii (Department of Energy – DOE) rządu federalnego USA. Wyrażają się one w ilości wodoru, możliwej do zatankowania w samochodzie, w procentach wagowych materiału magazynującego wodór. Założone cele to:

- ✧ 4,5% wagowych wodoru w 2007 r.,
- ✧ 6% „ „ w 2010 r.,
- ✧ 9% „ „ w 2015 r.

Przyjmijmy optymistyczne założenie, że wkrótce opracowane zostaną materiały zdolne do zmagazynowania 10% wag. wodoru. Zatem, aby zatankować 5 kg wodoru, samochód musi być obciążony około 50 kg takiego materiału (plus ciężar pojemnika). Nie jest to zachęcająca perspektywa, choćby z punktu widzenia efektywności użytkowania energii w pojeździe.

Jest przy tym wysoce prawdopodobne, że cele te będą mogły być zrealizowane jedynie wówczas, gdy w samochodach zastosowany zostanie system chłodzenia pojemników zawierających wymienione wyżej materiały za pomocą ciekłego azotu. A to stanowi dodatkowe znaczne obciążenie samochodu i konieczność tankowania dwu mediów – wodoru i ciekłego azotu.

Szczególne wątpliwości wzbudza także problem bezpieczeństwa na drogach pojazdów zasilanych wodorem. Kolizja samochodu zawierającego kilka kilogramów wodoru mogłaby spowodować gigantyczną eksplozję.

Wszystkie te okoliczności wywołują zasadnicze wątpliwości, czy aby nie należy traktować napędu elektrycznego dla samochodów jako priorytetu w porównaniu z napędem wodorowym. Napęd elektryczny współpracujący z silnikiem benzynowym lub dieslowym, stosowany jest już z powodzeniem w niektórych typach samochodów (np. samochody hybrydowe Toyota Prius). Dalszy postęp zmierzający do całkowitej eliminacji paliw węglowodorowych to samochody o wyłącznym napędzie elektrycznym, w których baterie ładowane byłyby energią z sieci elektrycznej w czasie garażowania samochodu lub na parkingach. Takie rozwiązanie w systemie transportu samochodowego nie wiąże się z trudnościami technologicznymi. Dzięki temu może być zrealizowane znacznie wcześniej niż transport samochodowy z napędem wodorowym.

Wnioski

Nie znajduje uzasadnienia optymizm dotyczący perspektyw generalnego rozwiązania problemów ochrony klimatu przed emisją gazów cieplarnianych oraz coraz trudniejszej dostępności do ropy naftowej i gazu poprzez produkcję paliwa wodorowego. Niestety, nie jest to ani możliwy do szybkiej realizacji, ani też uniwersalny lek na te dolegliwości. Co więcej, takiego uniwersalnego leku w ogóle nie ma. Trzeba szukać rozwiązań cząstkowych, ale możliwych do szybkiej realizacji. Należą do nich przede wszystkim:

- ✧ wzrost efektywności energetycznej dotychczasowych procesów produkcji energii i użytkowania tej energii (dlaczego np. postęp w ocieplaniu budynków jest tak powolny, mimo iż prowadzi on do 30–50-procentowego obniżenia zużycia energii?);
- ✧ wzrost produkcji energii elektrycznej z węgla (połączony z sekwestracją CO_2 !!), mający m.in. na celu (a) wprowadzenie do użytku samochodów hybrydowych i elektrycznych, a także (b) eliminację paliw kopalnych (węgiel, olej opałowy) i towarzyszącą temu rozproszoną, niemożliwą do zwalczenia emisję dwutlenku węgla z ogrzewnictwa w budownictwie rozproszonym;
- ✧ rozwój produkcji energii z odnawialnych surowców energetycznych (geotermia, biomasa, słońce, wiatr, elektrownie wodne), aż do osiągnięcia potencjalnych możliwości, charakteryzujących dostępność tych surowców na terenie kraju,
- ✧ sensowna dbałość o import ropy i gazu ziemnego.

Dalsze cząstkowe rozwiązanie to szybkie wdrożenie znanych na świecie technologii otrzymywania gazu i paliw ciekłych z węgla.

Wszystkie te rozwiązania charakteryzuje nieporównanie większa dojrzałość technologiczna od technologii dystrybucji wodoru i jego wykorzystania w sektorze transportu. Według opinii Narodowej Rady Badań Naukowych w USA (National Research Council, 2004), osiągnięcie tej dojrzałości dla wodoru zajmie 30 do 40 lat. A w tym okresie w Polsce możemy liczyć głównie na energię elektryczną (oczywiście, sprzężoną z sekwestracją CO_2) i węgiel jako zasadnicze źródło tej energii. To rozwiązywałoby w najbliższych latach zarówno problemy zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych, jak i bezpieczeństwa energetycznego.

Literatura

Uwaga. Opracowano na podstawie literatury cytowanej we wcześniejszych (2002–2006) publikacjach autorki; ich spis podano na stronie www.amarzec.republika.pl, oraz dalszych pozycji literaturowych:

ACEVES S.M. et al., 2006 — Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels. Intern. Journal of Hydrogen Energy 31, 2274–2283.

HAESELDONKS D.W. et al., 2007 — The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport. Intern. Journal of Hydrogen Energy (article in press).

Li ZHOU, 2005 — Progress and problems in hydrogen storage methods. Renewable and Sustainable Reviews 9, 395–408.

US Dept of Energy. Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Program. Status of Hydrogen Storage Technologies
http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen_storage.html
UTGIKAR V.P. et al., 2005 — Safety of compressed hydrogen fuel tanks. Technology in Society 27, 315–320.
van MIERLO J., MAGGETTO G., LATAIRE Ph., 2006 — Which energy source for road transport in the future? A comparison of battery, hybrid and fuel cell vehicles. Energy Conversion and Management 47, 2748–2760.
ROMM J., 2006 — The car and fuel of the future. Energy Policy 34, 2609–2614.

Anna MARZEC

Constraints of hydrogen fuel

Abstract

Contemporary processes producing hydrogen from fossil fuels or water, contribute to carbon dioxide emission. Thus, they have to be associated with capture and sequestration of carbon dioxide. If so, electricity energy that can be also combined with CO_2 removal, on one side and hydrogen fuel on the other side, should be compared in a number of issues.

The hydrogen large scale transfer from a manufacturer to end-users requires new technological solutions and ensuring extremely careful safety measures due to the wide explosive range of hydrogen and its high flammability. It is clear that at present, hydrogen transfer cannot compete with electricity transfer.

Use of engines powered by hydrogen in transportation sector, poses yet unsolved problem of hydrogen storage in cars. Neither compressed, nor liquefied hydrogen might be a good solution. A compression as well as liquefaction requires high energy input. Practical hydrogen storage demands a major technology breakthrough, most likely in solid-state materials capable of storing a sufficient amount of hydrogen.

Such barriers would not occur in transportation sector powered by hybrid engines (hydrocarbon fuel drive engine working alternately with electrical motor).

Summing up, the technological breakthrough of production and large scale use of hydrogen could be expected after 30 up to 40 years.

However, climate protection is immediately needed.

KEY WORDS: hydrogen, hydrogen production, hydrogen transfer, explosive properties, flammability, electric energy transfer, hydrogen storage in cars, hybrid cars, hydrogen and electric energy