

Sylwia Gołębiowska, Krzysztof Biernat

Analiza procesów magazynowania biowodorów jako paliwa

Studia Ecologiae et Bioethicae 8/2, 23-44

2010

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Sylwia GOŁĘBIEWSKA
Krzysztof BIERNAT
IEiB WFCh UKSW Warszawa

Analiza procesów magazynowania biowodoru jako paliwa

Wprowadzenie

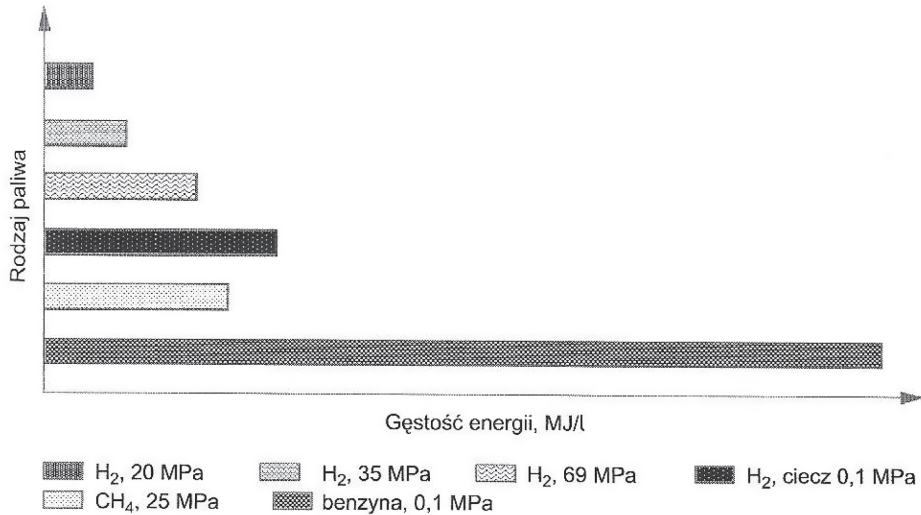
Magazynowanie wodoru nie jest problemem występującym w przemyśle chemicznym, gdyż jest on wytwarzany na miejscu i dostarczany w miarę potrzeb do instalacji („*just-in-time*”). Problem ten jest obecny natomiast w motoryzacji, gdzie wodór powinien być „zatankowany” do pojazdu w ilości niezbędnej do przejechania określonej liczby kilometrów. Magazynowanie wodoru w pojeździe jest znacznie większym problemem niż magazynowanie paliw płynnych (LPG, benzyny, oleju napędowego). Zgodnie z założeniami pojazd powinien być wyposażony w zbiornik zdolny pomieścić 5-13 kg wodoru, co daje możliwość przejechania blisko pięciuset kilometrów z pełnym obciążeniem. Założenia te dotyczą samochodów osobowych lub lekkich samochodów dostawczych z silnikiem elektrycznym stosowanym jako napęd, który zasilany jest wodorem z zainstalowanych w pojeździe ogniw paliwowych.²

W dwóch wariantach zasilania ogniwa wodorem: sprężonym do ciśnienia 250 atm. (w temperaturze 20°C) lub ciekłym, istotna jest wartość opałowa, która wynosi odpowiednio 600 i 1650 MJ/dm³. Gęstość wodoru w postaci gazowej i ciekłej jest znana zatem można wyliczyć pojemność zbiorników wodoru w pojeździe. W wyżej wymienionym przypadku zbiornik na wodór ciekły powinien mieć pojemność 71...184 dm³, a na wodór gazowy pod ciśnieniem 250 atm, 250...650 dm³. Z porównania obu tych parametrów użytkowych paliwa przyszłościowego z obecnie stosowaną do silników spalinowych benzyną oraz równoważności energetycznej obu paliw wynika, że zbiornik benzynowy powinien mieć pojemność 18...47 dm³. W praktyce jednak, ze względu na mniejszą sprawność silnika spalinowego od sprawności ogniwa paliwowego, pojemność zbiornika benzynowego może wynosić 25...70 dm³.

¹ J. SURYGAŁA, *Wodór jako paliwo*, WNT, Warszawa 2008, s. 82.

² www1.eere.energy.gov.

Rysunek 1 przedstawia zależność gęstości energii od rodzaju paliwa i stopnia sprężenia. Obecnie do magazynowania stosowane są zbiorniki na wodór sprężony, wodór ciekły, pojemniki z wodorkami metali, materiały węglowe oraz połączenia chemiczne o dużej zawartości wodoru.



Rys. 1³ Zależność gęstości energii od rodzaju paliwa i ciśnienia

Magazynowanie wodoru w formie gazu, cieczy wodorków metali lub sorbentów o dużej powierzchni w układzie paliwowym pojazdu jest nazywane „odwracalnym”, ponieważ powtórne napełnienie lub regeneracja zachodzi w samochodzie. Natomiast w przypadku wodoru związanego chemicznie, gdzie reakcja zachodząca w pojemniku H₂, regeneracja dostawcy wodoru nie jest możliwa w samochodzie, ponieważ związek, z którego wyczerpany został wodór, regenerowany jest poza pojazdem.

Wodorki metali są to materiały stałe charakteryzujące się odwracalnym sposobem magazynowania wodoru. W przypadku wodorków metali, wodór jest absorbowany bezpośrednio do materiału. W prostych krystalicznych wodorkach metali absorpcja zachodzi przez przyłączenie wodoru atomowego w połączenia międzywęzłowe sieci krystalicznej metalu. W tej postaci duże ilości wodoru mogą być zmagazynowane w małych objętościach, pod niskim ciśnieniem i w temperaturze bliskiej temperaturze pokojowej. Ta metoda pozwala na osiągnięcie większej gęstości objętościowej H₂ w wodorku od gęstości cieczy, ponieważ cząsteczka wodoru jest zdysocjowana na atomy wewnątrz sieci.

³ J. SURYGAŁA, *Wodór jako paliwo*, WNT, Warszawa 2008, s. 83.

Kolejnym materiałem magazynującym wodór są sorbenty węglowe. Wykorzystują one zjawisko adsorpcji, przy czym wyróżnia się sorpcję fizyczną i chemisorpcję, które bazują na energetycznych mechanizmach adsorpcji. Sorpcję fizyczną odróżnia od chemisorpcji, między innymi mniejsza siła wiązania. W celu zmaksymalizowania pola powierzchni dostępnego dla cząsteczek wodoru i ułatwienia przebiegu procesów sorpcji i desorpcji wodoru z materiału w procesach sorpcyjnych stosuje się materiały o dużej porowatości.

W przypadku magazynowania wodoru gazowego potrzebne są zbiorniki na ciśnienie 350 lub 700 atm. Ciśnienie zbiorników stosowanych obecnie w pojazdach doświadczalnych nie przekracza 250 atm. Magazynowanie wodoru w stanie ciekłym wymaga temperatury kriogenicznej, tzn. niższej niż 200 K (-73°C), ze względu na temperaturę wrzenia wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym, która wynosi 20 K (-253 °C).

Działanie wodorków chemicznych polega na uwalnianiu związanego chemicznie wodoru. Reakcja ta zachodzi pod wpływem reakcji chemicznej lub termicznie. Reagentem jest często woda lub alkohol. „Zużyte paliwo” lub produkt uboczny są po wyczerpaniu wodoru regenerowane poza pojazdem. Zarówno w przypadku tworzenia jak i rozkładu w wodorkach chemicznych występują odpowiednie reakcje chemiczne. Dla reakcji, które mogą przebiegać odwracalnie w pojeździe, uwalnianie i magazynowanie wodoru zachodzi przez proste odwrócenie reakcji chemicznej na skutek zmiany temperatury, ciśnienia lub innego parametru kinetycznego. Jednak w większości przypadków reakcja uwalniania wodoru nie jest reakcją odwracalną na skutek umiarkowanej zmiany ciśnienia lub temperatury.

1. Procesy magazynowania wodoru (biowodoru)

Gazowy wodór może być magazynowany w zbiornikach ciśnieniowych. Sprężenie wodoru powoduje zwiększenie gęstości energii. Dolna wartość opałowa wodoru gazowego pod ciśnieniem 1 atm wynosi 10,05 GJ/m³, pod ciśnieniem 200 atm ma wartość 1820 GJ/ m³, a sprężonego wodoru do 690 atm, wynosi 4500 GJ/m³.

Obecnie w skali doświadczalnej wodór gazowy transportowany jest od wytwórcy do dystrybutora w zbiornikach ciśnieniowych rozmieszczonych w pojazdach ciężarowych o masie całkowitej 40 Mg. Zwykle masa transportowanego wodoru wynosi 530 kg, a ciśnienie ma wartość 20 MPa.

Stacjonarne magazynowanie wodoru obecnie odbywa się w zbiornikach stalowych na ciśnienie 5 MPa, o średnicy 8m, długości 7, 9 lub 19 m i maksymalnej pojemności 1300... 4500 m³. Zbiorniki wodoru sprężonego instalowane w pojazdach starszego typu wykonane ze stopów metali umożliwiają stosowanie ciśnienia w zakresie 15...25 MPa. Budowane obecnie zbiorniki wykonane są z włókien węglowych lub aluminium i kompozytów, pozwalają uzyskać ciśnienia rzędu 20,

24,8 i 30 MPa.⁴ Dostępne są zatem na rynku zbiorniki o pojemności 50l lub 390 l o średnicach odpowiednio 39cm lub 33,5 cm.

Zbiorniki takie posiadają warstwę wewnętrzną wykonaną z polimeru o dużej masie cząsteczkowej, która umożliwia przenikanie wodoru przez ścianki zbiornika. Warstwa zewnętrzna natomiast wykonana jest z materiału o dużej wytrzymałości na rozrywanie. Pomiędzy tymi dwiema warstwami jest jeszcze jedna z tkaniny węglowej lub żywicy epoksydowej. Zbiornik jest także wyposażony w zainstalowany wewnątrz czujnik i regulator ciśnienia na 700 atm oraz czujnik temperatury. Produkowane obecnie zbiorniki mają kształt cylindryczny, ale dąży się do opracowania zbiorników o kształcie dopasowanym do karoserii samochodowej i odpowiedniej wygody pasażerów.⁵

Zasięg pojazdu napędzanego sprężonym wodorem zależy od typu pojazdu, pojemności zbiornika i ciśnienia wodoru. Odległość jaką może pokonać pojazd do kolejnego tankowania można zwiększyć podwyższając pojemność oraz ciśnienie H_2 . Jednocześnie jednak koszty staną się większe, a przestrzeń w pojeździe mniejsza. Zatem kluczowymi parametrami magazynowania wodoru w zbiornikach ciśnieniowych jest objętość, ciśnienie H_2 i koszty. Najmniejsza gęstość magazynowania wodoru przy 0,5 kWh/kg występuje w przypadku zbiorników stalowych, pracujących pod ciśnieniem 20 MPa, a największa w przypadku zbiorników pełnokompozytowych o ciśnieniu pracy 24,8 MPa.

W wyniku podwyższenia maksymalnego ciśnienia roboczego zbiornika następuje:

- zwiększenie czasu napełniania zbiornika na stacji paliw,
- zwiększenie ilości energii potrzebnej do sprężenia,
- konieczność odprowadzania większej ilości ciepła sprężania.

Zatem masa, objętość, ciśnienie i komfort wymagają optymalizacji. Koszt samego zbiornika ciśnieniowego zależy w dużym stopniu od kosztu tkaniny węglowej użytej do wzmocnienia lekkiej konstrukcji zbiornika.

Wielokrotnie demonstrowano w pojazdach z ogniwami paliwowymi, zbiorniki wodoru na ciśnienia 350atm i 700atm. Zbiorniki te uzyskały certyfikat ISO 11439 w Unii Europejskiej oraz certyfikaty w USA, Niemczech, Japonii i Islandii. Dostępne na rynku zbiorniki na ciśnienie 700 atm charakteryzują się współczynnikiem bezpieczeństwa 2,35 (ciśnienie rozrywania 1652 atm).

Prowadzone są prace nad ulepszaniem metod magazynowania wodoru idące w kierunku wytwarzania zbiorników kriociśnieniowych. Prace te zostały oparte na założeniu, że przy ustalonym ciśnieniu i objętości pojemność masowa zbiornika zwiększa się wraz ze spadkiem temperatury. Chłodząc zbiornik od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego azotu ($77K = -196^{\circ}C$), jego pojemność

⁴ M. KULAZYNSKI, W. CADEK, *Hydrogen storage*, www.hyweb.de

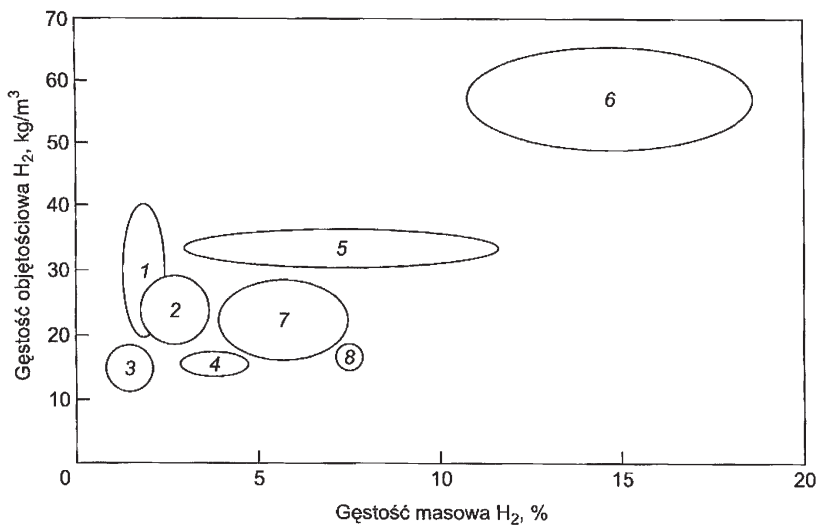
⁵ M. KULAZYNSKI, W. CADEK, *Hydrogen storage*, www.hyweb.de

masowa zwiększa się czterokrotnie, przy tym objętość układu zwiększa się znacznie mniej.⁶

Inny kierunek badań obejmuje zbiorniki komfortowe, czyli dopasowane kształtem do gabarytów pojazdu. Jak już zostało wcześniej wspomniano obecnie zbiorniki mają kształt cylindryczny, ich sumaryczna liczba może powodować umieszczenie kabiny pasażerskiej na zbiornikach wodoru, co poza mniejszą pojemnością wnętrza pojazdu ma także aspekt psychologiczny.

Cena zbiornika wodoru o pojemności 150 l na ciśnienie robocze 24,8 MPa pełnokompozytowego oferowanego przez firmy MAN, ALUSUISSE, Diehl, wynosiła 8000 DM.⁷

Ciekły wodór także może być magazynowany w odpowiednich zbiornikach. Gęstość energii wodoru ulega zwiększeniu także poprzez skroplenie go. Proces przeprowadzenia wodoru ze stanu gazowego w ciekły wymaga znacznego nakładu energii, podobnie jak utrzymywanie wodoru w stanie ciekłym. Są jednak korzyści z tego płynące, a mianowicie grawimetryczna oraz objętościowa ciekłego wodoru (LH_2 – „liquid” H_2). Jak pokazuje rysunek 2 korzyści te przewyższają znacznie wszystkie inne sposoby magazynowania wodoru.



Rys. 2⁸ Pojemność magazynowa H_2 różnych układów

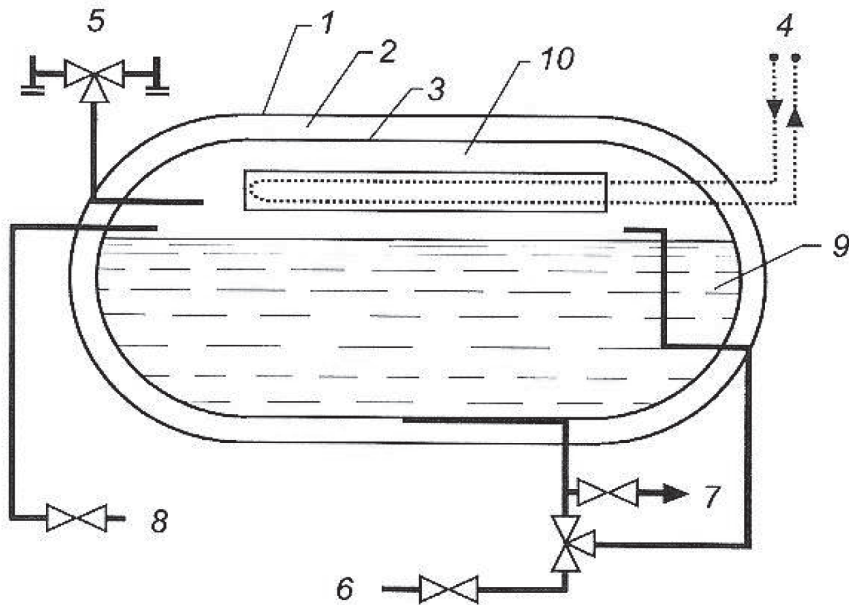
Gdzie: 1-wodorki metali, 2-mikrokulki, 3- H_2 sprężony w pojemnikach metalowych, 4- H_2 sprężony w pojemnikach kompozytowych, 5- H_2 sprężony w warunkach kriogenicznych (80 K), 6- H_2 ciekły w zbiornikach superzaizolowanych, 7- H_2 zaadsorbowany w warunkach kriogenicznych, 8-kulki kompozytowe.

⁶ N. TAKEICHI, H. SENON, *Hybrid Hydrogen storage vessel*, Hydrogen Energy, 2003, nr 28, s. 1121.

⁷ M. KULAZYNSKI, W. CADEK, *Hydrogen storage*, www.hyweb.de

⁸ N. TAKEICHI, H. SENON, *Hybrid Hydrogen storage vessel*, Hydrogen Energy, 2003, nr 28, s. 1121.

Skroplenie wodoru wymaga dużych nakładów energii jest to zwykle około 30...40% wartości energetycznej wodoru sprężonego. Koszty magazynowania wodoru w stanie ciekłym zależą od objętości zbiornika, masy, kosztu zbiornika oraz rodzaju materiałów izolacyjnych. Zbiorniki ciekłego wodoru muszą posiadać oprzyrządowanie, w które nie są wyposażone inne rodzaje zbiorników. Mają kształt cylindryczny o dość dużym stosunku średnicy do długości. Zbudowane są z dwóch naczyń, zewnętrznego i wewnętrznego między którymi jest warstwa superizolacji. Zwykle wyposażone są we wskaźnik poziomu, zawór odcinający podgrzewacz elektryczny, chłodnicę wodną, zawór zwrotny, zawór na linii doprowadzającej wodor oraz linię wyprowadzania cieczy i wyprowadzania gazu. Omówiony schemat zbiornika wodoru ciekłego został umieszczony na rysunku 9.



Rys. 9^o Schemat stacjonarnego zbiornika wodoru ciekłego

1-zbiornik zewnętrzny, 2-superizolacja, 3-zbiornik wewnętrzny, 4-chłodnica, 5-linia bezpieczeństwa, 6-linia napełniania, 7-pobór LH₂, 8-linia bilansowania gazu, 9 - LH₂, 10 - GH₂ („gaseus”H₂)

Badania wykazały, że zbiornik wodoru ciekłego może zmagazynować więcej H₂ w danej objętości niż zbiornik ze sprężonym wodorem. Dla porównania objętościowa pojemność ciekłego wodoru wynosi 0,07 kg/dm³, a sprężonego pod ciśnieniem 700 atm, 0,03 kg/dm³.

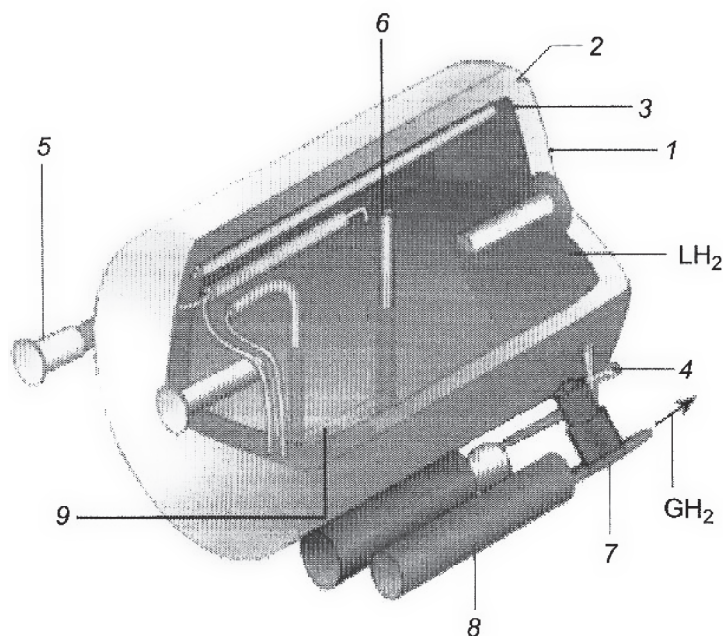
⁹ J. SURYGAŁA, *Wodór jako paliwo*, WNT, Warszawa 2008, s. 83.

Ciekły wodór od wytwórcy do dystrybutora transportowany jest przy użyciu ciężarówek o masie 40 t, w których mieści się 3370 kg L H₂. Docelowo jest on magazynowany w zbiornikach stacjonarnych. Największe takie zbiorniki znajdują się na przylądku Cape Canaveral, są własnością NASA, mają one pojemność blisko 3800 m³ (270 t LH₂), są kształtu sferycznego o średnicy zewnętrznej 20 m. Ze względu na bardzo dobrą izolację tych zbiorników odparowanie dzienne wodoru nie przekracza 0,03%.

Magazynowanie wodoru w formie cieczy może być tańsze niż pod ciśnieniem przy odpowiednio dużej pojemności. Magazynowanie w pojemnikach do 100 l jest drogie, gdyż wymaga superizolacji i ciągłego chłodzenia gazu chłodzącego. Współczynnik odparowania dziennego próżniowo superizolowanych zbiorników wynosi około 0,4%. Większe zbiorniki z próżniowo proszkową izolacją wykazują straty dzienne na poziomie 1...2%.

Popularne są obecnie zbiorniki stacjonarne o pojemności od 1500 (ok. 1100 Nm³) do 75000 l (50000 Nm³) mają średnicę 1,4...3,8 m i długość 3...14 m. Zbiorniki takie oferowane są przez firmy Linde, Air Liquide i Messner – Griesheim.

Na rynku dostępne są także zbiorniki mobilne zainstalowane w samochodach BMW i autobusach MAN-bus SL 202. Zbiornik autobusowy jest złożony z trzech eliptycznych zbiorników międzysekcyjnych, każdy o pojemności 190 l, co odpowiada energii 450 kWh. Uzyskiwana jest energia o gęstości 4,5 kWh/kg lub 2,13 kWh/kg. Zbiorniki te posiadają izolację z 200...300 warstw folii, gwarantującą współczynnik dziennych strat paliwa na poziomie nie większym niż 1%. Mimo bardzo dobrej izolacji ciecz kriogeniczna ciągle wrze i odparowuje i dotychczas nie udało się temu zapobiec. Schemat mobilnego zbiornika oferowanego między innymi przez firmę Linde przedstawia rysunek 3.



Rys. 3¹⁰ Schemat mobilnego zbiornika wodoru ciekłego

1-zbiornik zewnętrzny, 2-superizolacja, 3-zbiornik wewnętrzny, 4-zawór bezpieczeństwa, 5-linia bezpieczeństwa, 6-wskaźnik poziomu cieczy, 7-zawór odcinający, 8-chłodnica, 9 – grzejnik elektryczny

Zbiorniki hybrydowe z wodorem kriosprężonym (zaizolowane naczynia ciśnieniowe) są lżejsze niż pojemniki z wodorkami i charakteryzują się bardziej zagęszczoną energią w porównaniu z naczyniami ciśnieniowymi w temperaturze pokojowej. Nie wymagają tak niskiej temperatury jak w przypadku ciekłego wodoru, zatem zapotrzebowanie na skroplenie i utrzymanie wodoru w stanie płynnym jest mniejsze.¹¹ Także straty odparowania są mniejsze.

Wodorki to związki wodoru z innymi pierwiastkami. Najczęściej wodorkami określa się związki wszystkich metali, ich stopów i ich związków międzymetalicznych z wodorem oraz wodorki kompleksowe. W tej grupie charakter metaliczny wykazują wodorki metali przejściowych, itru i lantanowców.

Charakterystyczne jest też, że stopy i związki międzymetaliczne zawierające pierwiastek dobrze pochłaniający wodór, również są dobrymi absorbentami

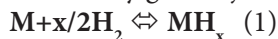
¹⁰ S. SATYAPAL, J. PETROVIC, *Wodór w baku*, Świat nauki, 2007, nr 5, s. 46.

¹¹ S. M. ACEVES, J. MARTINEZ-FRIAS, O. GARCIA-VILLAZANA, *Analytical and experimental evaluation of insulated pressure vessels of cryogenic hydrogen storage*, Hydrogen Energy 2000, nr 25, s. 2075.

wodoru. Dlatego związki ziem rzadkich i itru z metalami przejściowymi łatwo pochłaniają wodór, czego przykładem jest LaNi_5 , powszechnie obecnie stosowany do magazynowania wodoru na skalę laboratoryjną oraz jako elektrody baterii wodorowych.

Wodorek metalu może być uzyskany w wyniku następujących reakcji:

- Reakcji chemisorpcji wodoru z fazy gazowej:



gdzie:

MH_x – wodorek metalu

x – ilość składowanego wodoru

- Reakcji elektrochemicznej:

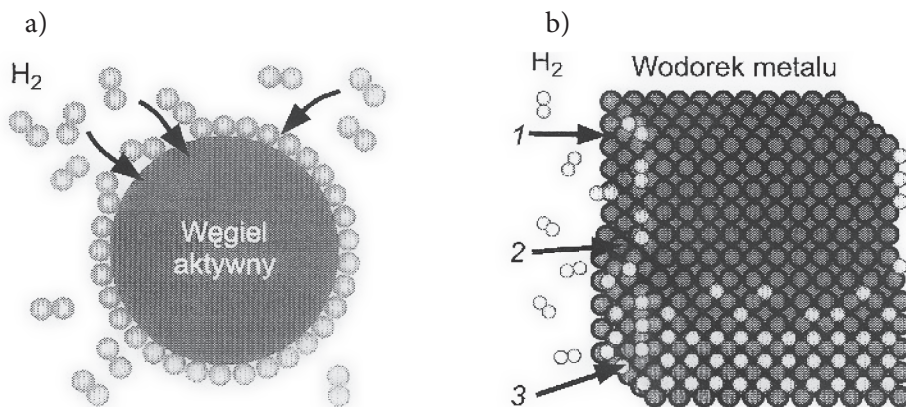
a) w środowisku kwaśnym:



b) w środowisku alkalicznym:



W wodorkach metali wodór może być magazynowany i uwalniany w niskiej temperaturze i niskim ciśnieniu. Wodór może być magazynowany na powierzchni ciał stałych (adsorpcja) lub wewnątrz nich (absorpcja). W adsorpcji wodór może być magazynowany w formie atomowej lub cząsteczkowej, w absorpcji natomiast cząsteczki wodoru są zdysocjowane na atomy i w takiej formie są przyłączane do sieci krystalicznej. Na rys. 4a przedstawiono adsorpcję wodoru na węglu aktywnym, rys. 4b natomiast obrazuje adsorpcję tego pierwiastka w sieci krystalicznej metalu.



Rys. 4¹² Adsorpcja wodoru na węglu aktywnym (a), absorpcja wodoru w metalu (b)

1-cząsteczki H_2 zaadsorbowane na metalu, 2-wodór w formie roztworu stałego, 3-atomy wodoru w węzłach sieci krystalicznej metalu

¹² J. SURYGAŁA, *Wodór jako paliwo*, WNT, Warszawa 2008, s. 85.

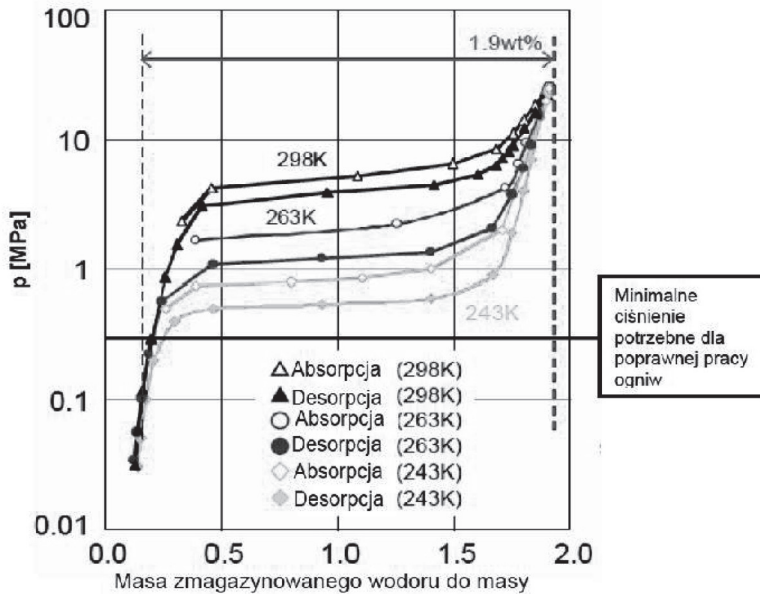
Według przeprowadzonych badań istnieje osiem rodzajów wodorków, są to typy AB_2 , AB , A_2B , związki kompleksowe, stopy glinu, połączenia międzymetaliczne i roztwory stałe.¹³

Absorpcja wodoru do wnętrza metalu jest uzależniona od energii cząsteczki.¹⁴ W przypadku magnezu dla małych energii ($E < 0,4$ eV) cząsteczka wodoru może ulec na powierzchni metalu tylko fizyko-absorpcji za co odpowiedzialne są siły van der Waalsa. Cząsteczki wodoru są wtedy słabo związane z powierzchnią metalu. Dla wyższych energii ($E > 0,4$ eV) cząsteczka wodoru może ulec chemisorpcji. Tworząc monowarstwę wodoru na powierzchni metalu silnie związaną kowalencyjnym wiązaniem, by atom wodoru mógł dyfundować do wnętrza metalu, musi pokonać dodatkowo barierę energetyczną ($E = 0,1$ eV). W przypadku chemisorpcji reakcja ma charakter egzotermiczny.

W celu uwolnienia wodoru (desorpcji) należy więc podgrzać wodorek do odpowiedniej temperatury i obniżyć ciśnienie. Pojemność materiału oraz jego zdolność do absorpcji lub desorpcji określają izotermy absorpcji-desorpcji zwane „krzywymi p-c-T” („*pressure-composition-temperature*”). Jak można zaobserwować na wykresie przedstawionym na rys. 12, wraz ze wzrostem ciśnienia następuje szybki przyrost zaabsorbowanego wodoru i powstaje nienasycony jednofazowy wodorek (faza α). Następnie, gdy osiągnięte zostanie odpowiednio duże ciśnienie następuje szybka dyfuzja wodoru do wnętrza próbki co na krzywej p-c-T jest obserwowane jako przyrost koncentracji wodoru w próbce przy niewiele zmieniającym się ciśnieniu (plateau). Pojawienie się „plateau” na krzywej p-c-T jest charakterystyczne dla materiałów absorbujących wodór. Gdy próbka zostanie nasycona wodorem (faza β) więcej wodoru nie przyjmie i wówczas obserwuje się szybki wzrost ciśnienia i osiągnięcie maksymalnej pojemności gromadzonego wodoru. Desorpcja, jak widać z wykresu, musi odbywać się pod niższymi ciśnieniem, tak więc musi powstać histereza.

¹³ hydropark.ca.sandia.gov

¹⁴ R.B. SCHWARZ, *Critical Parameters in the Performance of the Hydrogen Storage aterial*. Los Alamos National Laboratory, 1997, http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/04_06.htm

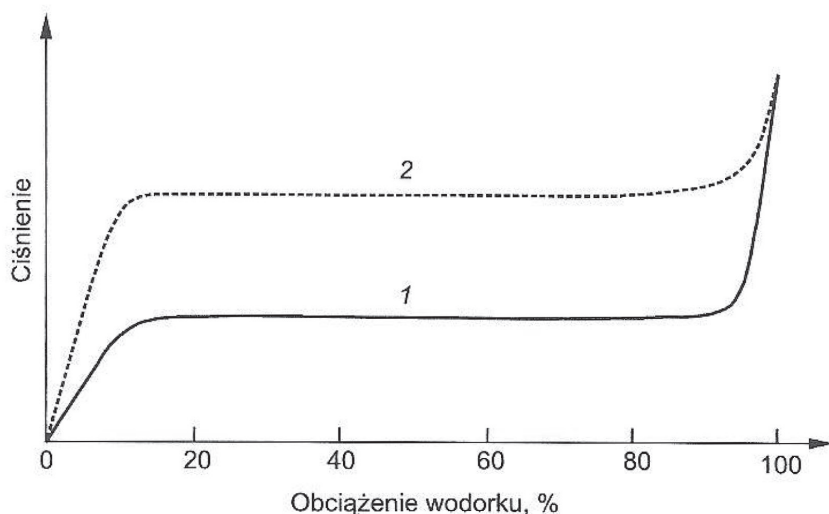


Rys. 5¹⁵ Wykres p - c - T dla stopu Ti-Cr-Mn

Wodorki metalu można podzielić na niskotemperaturowe i wysokotemperaturowe. Niektóre metale, jak np.: pallad, bardzo łatwo pochłaniają wodór przy niewielkich ciśnieniach i temperaturach bliskich temperaturze pokojowej. Tego typu wodorki są zaliczane do grupy wodorków niskotemperaturowych. Inne metale lub stopy metali muszą zostać podgrzane do wysokich temperatur by uzyskać zdolność do pochłaniania wodoru. Tego typu materiały to grupa wodorków wysokotemperaturowych.

Do zalet tego sposobu magazynowania wodoru można zaliczyć niskie ciśnienie utrzymywane na stałym poziomie prawie przez cały czas pracy wodorku co pokazano na rys. 6.

¹⁵ E. AKIBA, *Japan's Global Vision for Hydrogen Storage Technology and the Hydrogen Economy*, Gordon Research Conference, Hydrogen – metal Systems 14 July 2005.



Rys. 6¹⁶ Magazynowanie wodoru w wodorkach metali

1-krzywa nasycenia H_2 ($T <$, $p <$), 2-krzywa szczyptywania H_2 ($T >$, $p >$)

Ciśnienie to zawiera się w przedziale od 0,25...10 MPa, a objętość magazynowania jest duża i wynosi 0,21...0,39 kWh/kg lub 1,0...1,5 kWh/l. Wodorki oferowane są przez niemiecką firmę Gesellschaft für Elektrometallurgie (GfE), jak również w Japonii i Kanadzie. Koszty wodorków zależą od temperatury i ciśnienia roboczego oraz gęstości i rozmiarów ładunku.

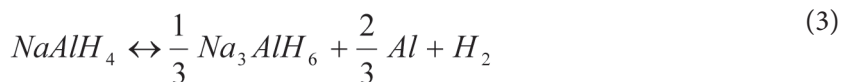
W przyszłości przewiduje się rozwój innych aspektów wykorzystania wodorków metali, inne ich rodzaje, zakres pracy przy kilkakrotnie większych pojemnościach. Rodzaj wodorku jaki może być stosowany jest zależny od rodzaju stosowanego ogniwa paliwowego, w przypadku tego typu rodzajów nośników energii oraz miejsca i warunków pracy ogniwa. Cechy, które określają wodorki jako dobre zbiorniki wodoru to:

- zdolność do odwracalnego magazynowania wodoru,
- duża pojemność magazynowanego wodoru,
- niskie ciśnienie i temperatura (do ~ 90 °C) dysocjacji wodorku,
- duża szybkość absorpcji i desorpcji,
- mała ilość energii wymaganej do uwolnienia wodoru,
- mała wrażliwość na zanieczyszczenia gazowe,
- duża ilość możliwych cykli ładowania rozładowania,
- bezpieczeństwo (niskie ciśnienie, niepalność),
- niska cena.

¹⁶ J. SURYGAŁA, *Wodór jako paliwo*, WNT, Warszawa 2008, s. 89.

Optimalny poziom ciśnienie-temperatura dla pojazdów wyposażonych w ogniwo paliwowe PEMFC to 1...10 atm i 25...120°C. Stosowane jest ciepło zrzutowe z ogniwa paliwowego w celu uwolnienia wodoru z wodorku. Uzyskana obecnie temperatura w wyniku wykorzystania ciepła zrzutowego wynosi 80°C. Stosowanie wyższej temperatury desorpcji wymaga opracowania membran wysokotemperaturowych.¹⁷

Proste wodorki metalu, do których należy LaNi_5H_6 przyłączające wodór do swej struktury krystalograficznej, mogą funkcjonować w wyżej wymienionym zakresie temperatur, ale ich pojemność masowa jest zbyt mała (ok. 1,3% m/m), a cena zbyt wysoka. Większe potencjały pojemności w oknie aktywności mają kompleksowe wodorki metali, jak np. połączenia typu alanatów (AlH_4)¹⁸. Związki te mogą magazynować i uwalniać wodór w sposób odwracalny, w obecności katalizatorów promotowanych tytanem ze względu na następczą dwustopniową reakcję alanatu sodu, reakcje (3) i (4).



Reakcja (3) pod ciśnieniem 1 atm jest termodynamicznie uprzywilejowana w temperaturze 33°C i w wyniku jej przebiegu uwalnia się 3,7% m/m H_2 , natomiast reakcja (4) zachodzi w temperaturze 110°C i uwalnia się 1,8% m/m H_2 . Parametrem kluczowym jest ilość wodoru jaką materiał może uwolnić w warunkach pracy, a nie pojemność sorpcyjna. Cechy kompleksowych wodorków metali takie jak:

- mała pojemność H_2
- wolne ładowanie i uwalnianie
- wysoka cena,
- dyskwalifikują je z zastosowań w pojazdach samochodowych.

Pojemność maksymalna występuje w przypadku alanatu sodu i wynosi 5,5% m/m. W układzie opartym na amidzie Li, opracowanym niedawno w temperaturze 285°C i pod ciśnieniem 1 atm zachodzi reakcja (5):



¹⁷ J. SURYGAŁA, *Wodór jako paliwo*, WNT, Warszawa 2008, s. 89.

¹⁸ www1.eere.energy.gov.

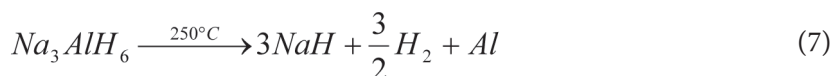
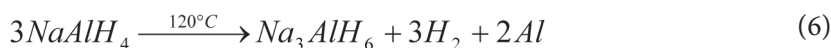
W wyniku tej reakcji można w sposób odwracalny magazynować 6,5% (m/m) wodoru. Zbyt wysoką temperaturę poza obszarem pracy można obniżyć przez modyfikację przebiegu reakcji związkami magnezu.

Chemiczne magazynowanie wodoru to technologia, której wodór wytwarzany jest w reakcji chemicznej. Na przykład podczas działania wodą lub alkoholem na połączenia zawierające wodór. Tego typu reakcje zwykle nie są odwracalne w pojeździe samochodowym, dlatego też „zużyte” paliwo lub/i produkt uboczny należy usuwać z pojazdu i regenerować na stacji paliw.¹⁹

Materiałami ulegającymi omawianym reakcjom są wodorki metali lekkich. W tych związkach wodór występuje na ujemnym (-1) stopniu utlenienia, wodór wydzielany jest w reakcji ze związkami, gdzie pierwiastek ten występuje na dodatnim (+1) stopniu utlenienia (np. H_2ONH_3 , H_2S). Zastosowanie tego typu układu do celów praktycznych wymaga spełnienia następujących warunków:

- układ powinien być termodynamicznie samorzutny ($\Delta G > 0$), kinetycznie sterowalny,
- stosowane reagenty proste i dostępne,
- wytwarzany wodór powinien spełniać wymagania ogniw PEMFC,
- układ powinien być kompatybilny ze wszystkimi metodami magazynowania wodoru, dostarczając wodór do ogniwa paliwowego gdy jest potrzebny.²⁰

Hydroliza wodorków jako reakcja wytwarzania wodoru, to reakcja samorzutna, egzotermiczna i nieodwracalna. W tabeli 1 zostały podane przykłady takich nieodwracalnych reakcji, jednak niektóre wodorki kompleksowe wykazują odwracalność w obecności katalizatorów tytanowych.²¹ Istotny jest tu fakt, że dekompozycja $NaAlH_4$ zachodzi w dwóch etapach, reakcje (6) i (7):



¹⁹ J. SURYGALA, *Wodór jako paliwo*, WNT, Warszawa 2008, s. 91.

²⁰ Hydrogen Storage Materials Work Shop Proceedings, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 2002, USA.

²¹ E. FAKIOGLU, Y. YURUM, T. N. VEZIROGLU, *A review of Hydrogen storage systems based on boron and its compounds*, Hydrogen Energy, 2004, nr 29, s. 193.

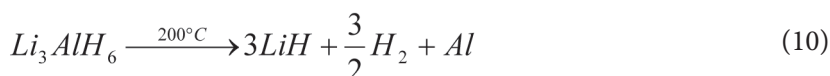
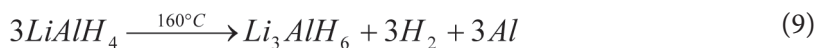
Tabela 1.²² Przykłady wytwarzania wodoru przez hydrolizę wodorków

| Reakcja | Wydajność H ₂ | |
|---|--------------------------|--------|
| | % m/m | kWh/kg |
| LiH + H ₂ O → LiOH + H ₂ | 7,7 | 1,46 |
| NaH + H ₂ O → NaOH + H ₂ | 4,8 | 0,91 |
| CaH ₂ + 2H ₂ O → Ca(OH) ₂ + 2H ₂ | 5,2 | 0,99 |
| LiAlH ₄ + 4H ₂ O → LiOH + Al(OH) ₃ + 4H ₂ | 7,3 | 1,38 |
| LiBH ₄ + 4H ₂ O → LiOH + H ₃ BO ₃ + 4H ₂ | 8,6 | 1,63 |
| NaAlH ₄ + 4H ₂ O → NaOH + Al(OH) ₃ + 4H ₂ | 6,4 | 1,21 |
| NaBH ₄ + 4H ₂ O → NaOH + H ₃ BO ₃ + 4H ₂ | 7,3 | 1,38 |

Natomiast reakcja regeneracji (8), zachodzi w temperaturze 104°C, pod ciśnieniem H₂ 87 atm w czasie 17h.

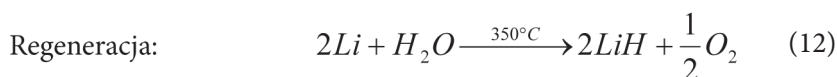
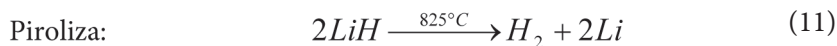


W tych warunkach można odwracalnie zmagazynować 5,43% m/m wodoru. Alanat LiAlH₄ zawierający 10,5% m/m wodoru może ulegać rozkładowi w dwóch reakcjach (9) i (10), w temperaturach 160 i 200 °C, uwalniając 7,89% m/m H₂.



Materiał ten jest regenerowany przez uwodornienie przy ciśnieniu 60...150 atm. Warunek ten wyklucza LiAlH₄ jako materiał w odwracalnych procesach magazynowania H₂.

Z kolei wodorek litu (LiH) zawierający 13% H₂ ulega dekompozycji termicznej w temperaturze 825°C i jest regenerowany wodą w temperaturze 350°C, reakcje (11) i (12):



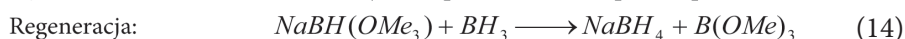
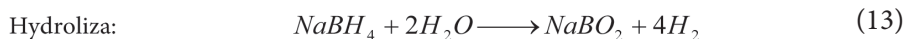
Poza wodorkami metali lekkich duże znaczenie jako połączenia magazynujące wodór mają borowodorki. Tabela 2 pokazuje zawartość wodoru w niektórych borowodorkach.

²² Hydrogen Storage Materiale Work Shop Proceedings, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 2002, USA.

Tabela 2.²³ Zawartość wodoru w niektórych borowodorkach

| Wodorek | Zawartość H ₂ , % m/m (ze wzoru) |
|--|---|
| NaBH ₄ | 10,6 |
| Al(BH ₄) ₃ | 16,8 |
| LiAlH ₂ (BH ₄) ₂ | 15,2 |
| Mg(BH ₄) ₂ | 14,8 |
| Ca(BH ₄) ₂ | 11,5 |
| Ti(BH ₄) ₃ | 13,0 |
| Zr(BH ₄) ₃ | 8,8 |
| Fe(BH ₄) ₃ | 11,9 |

W tej grupie materiałów jako potencjalne zbiorniki wodoru mogą być LiBH₄ i NaBH₄. Badania przeprowadzone w latach 1998-1999 wykazały przydatność tych materiałów do magazynowania wodoru dla ogniów alkalicznych. Firma Millennium Cell skomercjalizowała NaBH₄. Kontrolowana egzotermiczna reakcja NaBH₄ i H₂O, zachodząca bezciśnieniowo w temperaturze pokojowej, bez reakcji ubocznych i niebezpiecznych produktów prowadzi do wytworzenia wodoru. Przebieg reakcji ilustrują równania (13) i (14):



Reakcja hydrolizy uwalnia 10,6% (m/m) H₂.

Na podstawie badań stwierdzono, że borowodorek sodu ma największe szanse komercjalizacji.²⁴ Odwracalne reakcje magazynowania i uwalniania H₂ ze związku niskocząsteczkowego przebiegają w przypadku tych materiałów w łagodnych warunkach. Ostatnio przeprowadzone analizy pokazały, że uwalnianie H₂ zachodzi znacznie łatwiej w obecności katalizatora, a proces może być przeprowadzony autotermicznie z konwersją większą niż 95%.²⁵

Nowy materiał sorbujący wodór może stanowić węgiel elementarny ze względu na niski koszt oraz niższą masę atomową w porównaniu z metalami. Zainteresowanie materiałami węglowymi jako magazynami wodoru spowodowało odkrycie nowych nanostruktur, takich jak fulereny, nanorurki i nanowłók-

²³ J. SURYGAŁA, *Wodór jako paliwo*, WNT, Warszawa 2008, s. 93.

²⁴ J. SURYGAŁA, *Wodór jako paliwo*, WNT, Warszawa 2008, s. 93.

²⁵ Q. ZHANG, G. SMITH, Y. WU, *Catalytic hydrolysis of sodium borohydride in auto-thermal fixed-bed reactor*, *Hydrogen Energy*, 2006, nr 31, s. 961.

na węglowe²⁶. Pod pojęciem „materiałów węglowych” rozumie się także węgle aktywne i aerozele.

Fulereny²⁷ są alotropową odmianą węgla. Fulereny zawierające 60 atomów węgla i więcej są podatne na przyłączanie wodoru²⁸. Ze względu na niższe ciepło tworzenia uwodorniona cząsteczka fulerenowa jest stabilniejsza niż płaska cząsteczka C₆₀. Efektywność energetyczna uwodornionego fulerenu C₆₀ w porównaniu do efektywności wodoroków metali jest pięciokrotnie wyższa.

Fuleren C₆₀ może być uwodorniony elektrochemicznie zgodnie z reakcją (15)²⁹:



Dla x=60 pojemność elektrochemiczna układu przewyższa sześciokrotnie wartość odpowiadającą najlepszym wodorokom metali.

Fulereny mogą być także uwodornione chemicznie. Proces ten może przebiegać w reakcji Bircha, która polega na redukcji związków organicznych za pomocą litowców (litu, sodu) w ciekłym amoniaku lub aminach alifatycznych.

Wśród wymienionych materiałów węglowych największym zainteresowaniem cieszą się ostatnio nanorurki. Jedną z możliwości zastosowania nanorurek węglowych jest aplikacja ich jako najmniejszych na świecie butli gazowych. Wodór absorbowany w tych materiałach może kondensować wewnątrz nanorurek lub tworzyć warstwę w ich strukturze. Na podstawie tej wiedzy może być oszacowany potencjał absorpcyjny i pojemność nanorurek.³⁰ Ilość zgromadzonego wodoru zależy liniowo od średnicy nanorurek, dla większych niż 0,671 nm wynosi 1,5% (m/m). W warstwie monomolekularnej zachodzi absorpcja powierzchniowa wykazująca maksymalną pojemność sorpcyjną 3,3% (m/m). Na podstawie badań stwierdzono, że w temperaturze pokojowej odwracalna pojemność sorpcyjna wynosi 1,5% (m/m).

Na zwiększenie możliwości sorpcji wodoru w nanorurkach zdecydowany wpływ ma obniżenie temperatury i podwyższenie ciśnienia. Badania przeprowadzone przez Darkrima wykazały, że nanorurki o średnicy 2,2 nm w temperaturze 77K i pod ciśnieniem 10MPa mają pojemność absorpcyjną 11,24% (m/m), co

²⁶ A. HUCZKO, *Magazynowanie wodoru w fulerenach i nanorurkach węglowych*, Przemysł Chemiczny 2002, 81, nr 1.

²⁷ <http://pl.wikipedia.org>.

²⁸ A. HUCZKO, *Magazynowanie wodoru w fulerenach i nanorurkach węglowych*, Przemysł Chemiczny 2002, 81, nr 1.

²⁹ A. HUCZKO, *Magazynowanie wodoru w fulerenach i nanorurkach węglowych*, Przemysł Chemiczny 2002, 81, nr 1, s. 200.

³⁰ A. ZUTTEL, P. SUOLAN, *Hydrogen storage in karbon nanostructures*, Hydrogen Energy, 2002, nr 27, s. 203.

dało stosunek atomowy H/C=2.³¹ Gęstość objętościowa w tych warunkach termodynamicznych wynosi 60 kg/m³. Aby spełniać wymogi DOE³² dla materiałów do odwracalnej sorpcji wodoru, nanorurki muszą się charakteryzować sorpcją 6,25 (m/m) oraz gęstością objętościową 62 kg/m³.³³

Dotychczasową wiedzę o nanorurkach jako magazynach wodoru, można podsumować w następujący sposób:

- nanorurki o strukturze otwartej i heksagonalnym uporządkowaniu wykazują w temperaturze pokojowej wyższą pojemność sorpcyjną niż jakiegokolwiek inne węgle aktywne,
- efektywność absorpcji zależy od średnica nanorurek i odległości między nimi,
- w niskiej temperaturze uzyskuje się wysoką absorpcję wodoru,
- nanorurki dotowane metalami mają dużą zdolność sorpcyjną w temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu atmosferycznym.³⁴

Nie ma jeszcze opracowanych warunków bezproblemowej pracy dla zastosowania nanorurek jako materiałów magazynujących wodór w sposób odwracalny. Wadą tych materiałów są także wysokie koszty.

Wśród metod magazynowania wodoru można wymienić jeszcze sposoby jego pozyskiwania proponowane i badane w skali laboratoryjnej:

- odwodornienie dekaliny do naftalenu, w reakcji (16)³⁵:



W wyniku reakcji uwalniane jest 7,2% m/m H₂.

- odwodornienie metylocykloheksanu do toluenu, w reakcji (17)³⁶:



Reakcja zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym uwalniając 6,1% m/m H₂. rozkład borowodorków aminowych bogatych w wodór (NH₃BH₃), reakcja dwu-etapowa (18) i (19)

³¹ F. L. DARKRIMA, P. MALBRUNOT, G. P. TARTAGLIA, *Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes*, Hydrogen Energy, 2002, nr 27, s. 193.

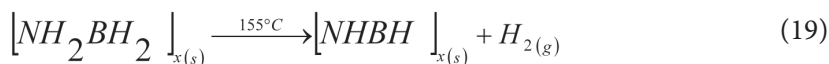
³² Departament of Energy-Departament Energii

³³ F. L. DARKRIMA, P. MALBRUNOT, G. P. TARTAGLIA, *Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes*, Hydrogen Energy, 2002, nr 27, s. 193.

³⁴ J. Surygala, „Wodór jako paliwo”, WNT, Warszawa 2008, s. 91.

³⁵ www1.eere.energy.gov.

³⁶ Y. OKADA, *Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method*, Hydrogen Energy, 2006, nr 31, s. 1347.



Reakcja zachodzi w dwóch etapach w jej wyniku uwalniane jest 13% (m/m) H₂, jednak szybką komercjalizację reakcji boranu amonu uniemożliwia jego wysoka cena.

Rozważana jest także możliwość stosowania polihydroboranów, które są materiałami bogatymi w wodór i zdolnymi do jego uwalniania.

Koszty magazynowania wodoru szacowane w 2004 r. przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3.³⁷ Szacowane koszty magazynowania wodoru (2004 r.)

| Metoda magazynowania | Zużycie energii, kWh/kg | Koszty systemowe, USD/kWh |
|------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Wodorki chemiczne | 1,4 | 8 |
| Wodorki kompleksowe | 0,8 | 16 |
| Wodór ciekły | 1,7 | 6 |
| Wodór gazowy (700 atm) | 1,6 | 18 |
| Wodór gazowy (350 atm) | 1,9 | 15 |

Na koszty magazynowania wodoru mają wpływ następujące składowe:

- maksymalna ilość magazynowanej energii,
- ilość energii potrzebna do magazynowania urządzeń magazynowych,
- średnio 50% wykorzystania pojemności magazynowej,
- średnio 360 cykli ładowanie/rozładowanie w ciągu roku,
- 14 h pracy urządzeń załadowniczych dziennie,
- amortyzacja 15%,
- koszty obsługi osobowej 2,5%,
- weryfikowane na bieżąco koszty energii elektrycznej,
- koszty sorbenta węglowego.

W przypadku magazynowania H₂ w formie cieczy zakłada się zużycie 30...40% magazynowanej energii.

³⁷ Hydrogen Storage Sub-Program Overview, Progres Raport, 2004.

Bibliografia

- H. Figiel., Paja A., „Wodór w związkach międzymetalicznych typu faz Lavesa ziem rzadkich z manganem”, *Przemysł Chemiczny* 2005, 84, nr 11.
- Gardziński W., Molenda J., *Przemysł Chemiczny* 2005, 84, nr 11.
- Huczko A., „Magazynowanie wodoru w fulerenach i nanorurkach węglowych”, *Przemysł Chemiczny* 2002, 81, nr 1.
- Jastrzębska G., „Odnawialne źródła energii i pojazdy proekologiczne”, WNT, Warszawa 2007, Kijewski J., *Chemik* 2007, nr 1.
- Kijewski J., „Dlaczego wodór?”, *Przemysł Chemiczny* 2005, 84, nr 11.
- Lewandowski W., „Proekologiczne odnawialne źródła energii”, WNT, Warszawa 2007.
- Lublińska K., Zagórski A., Sychalski W., Kurzydłowski K.J., „Tworzywa konstrukcyjne w technologiach wodorowych”, *Przemysł Chemiczny* 2005, 84, nr 11.
- Merkisz J., Pielucha I., „Alternatywna napędy pojazdów”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007.
- Molenda J., „Gaz ziemny. Paliwo i surowiec”, WNT, Warszawa 1994.
- Narkiewicz U., Ekiert E., Arabczyk W., *Przemysł Chemiczny* 2007, 86, nr 9.
- Nowacki J.P., „Wodór – nowy wektor energii” PWN, Warszawa 1966.
- Paradowski K., Zagórski A., Lublińska K., Kurzydłowski metodami. J., „Ocena metodami nieniszczącymi degradacji wodorowej stali niskostopowych”, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska* 2006.
- Pińkowska K., *Przemysł Chemiczny* 2007, 86, nr 7.
- Rudkowski M., „Polskie silniki i pojazdy wodorowe”, *Przemysł Chemiczny* 2005, 84, nr 11.
- Schmidt J., Kurzydłowski K.J., *Mechanik* 2002, nr 12.
- Smoliński A., Howaniec N. (2006) Wodór – czysty nośnik energii (cz. II). *Czysta energia* 9, (59).
- Staliński B., Terpiłowski J., „Wodór i wodorki”, WNT, Warszawa 1987.
- Tengler Sz., „Współczesne metody chemicznej przeróbki węgla”, PWN, Warszawa 1981.
- Urbaniec K., *Chemik* 2007, nr 1.
- Zieliński J., Urbaniec K., Machowska Z., *Przemysł Chemiczny* 2007, 86, nr 12.
- Surygała J., „Wodór jako paliwo”, WNT, Warszawa 2008.
- Chang J.S., Lee K.S., Lin P.J., „ Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors”, *Hydrogen energy* 2002, nr 27.
- Urbaniec K., *Chemik* 2007, nr 1.
- Pińkowska K., *Przemysł Chemiczny* 2007, 86, nr 7.
- Zieliński J., Urbaniec K., Machowska Z., *Przemysł Chemiczny* 2007, 86, nr 12.
- Jędrzejowska-Cicińska M., Kozak K., Krzemieniowski M., *Energia i ekologia*, 2007, nr 4.
- Smoliński A., Howaniec N., Wodór – czysty nośnik energii (cz. II). *Czysta energia*, 2006, nr 9.
- Tomczyk P., *Polityka energetyczna*, 2004, nr 7.
- Wald M. L., *Świat Nauki*, 2004, t. 154.
- Kulazynski M., Cadek W., Hydrogen storage, www.hyweb.de,
- Takeichi N., Senon H., Hybrid Hydrogen storage vessel, *Hydrogen Energy*, 2003, nr 28.
- Satyapal S., Petrovic J., Wodór w baku, *Świat nauki*, 2007, nr 5.
- Aceves S. M., Martinez-Frias J., Garcia-Villazana O., Analytical and experimental evaluation of insulated pressure vessels of cryogenic hydrogen storage, *Hydrogen Energy* 2000, nr 25.
- Schwarz, R.B. (1997) Critical Parameters in the Performance of the Hydrogen Storage Material. Los Alamos National Laboratory, http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/04_06.htm.
- Akiba E., Japan's Global Vision for Hydrogen Storage Technology and the Hydrogen Economy, Gordon Research Conference, Hydrogen – metal Systems 14 July 2005.
- Hydrogen Storage Material Work Shop Proceedings, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 2002, USA.

- Fakioglu E., Yurum Y., Veziroglu T. N., A review of Hydrogen storage systems based on boron and its compounds, *Hydrogen Energy*, 2004, nr 29.
- Zhang Q., Smith G., Wu Y., Catalytic hydrolysis of sodium borohydride in auto-thermal fixed-bed reactor, *Hydrogen Energy*, 2006, nr 31.
- Huczko A., „Magazynowanie wodoru w fulerenach i nanorurkach węglowych”, *Przemysł Chemiczny* 2002, 81, nr 1.
- Zuttel A., Smolan P., Hydrogen storage in carbon nanostructures, *Hydrogen Energy*, 2002, nr 27.
- Darkrima F. L., Malbrunot P., Tartaglia G. P., Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes, *Hydrogen Energy*, 2002, nr 27.
- Okada Y., Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method, *Hydrogen Energy*, 2006, nr 31.
- Hydrogen Storage Sub-Program Overview, Progress Report, 2004.
- Sidorov V. P., Dorofeev S. B., Influence of initial temperature, dilution and scale on DDT conditions in hydrogen-air mixtures, *Archivum Combustion*, 1998, nr 18.
- James B. D., Distributed Hydrogen Fueling Systems Analysis, DOE Progress report FY 2002, Arlington (Virginia USA).
- Peher K., Sauerman P., Liquid Hydrogen for motor vehicles-the World First public LH₂ filling station, *Hydrogen Energy*, 2001, nr 26.
- www.kpk.gov.pl.
- www.ec.europa.eu.pl.
- www1.eere.energy.gov.
- www.hydropark.ca.sandia.gov.
- www.wikipedia.org.pl.
- www.slj.uw.edu.pl.
- www.nw.pwr.wroc.pl.
- www.icwarszawa.internetdsl.pl.
- www.giph.com.pl.
- www.ekoenergia.pl.
- www.imine.polsl.pl.
- www.bmwauto.net.pl.
- www.autocentrum.pl.
- www.moto.wp.pl.
- www.frazpc.pl.
- www.ogniwa-paliwowe.com.pl.
- www.infobus.com.pl.
- www.laboratoria.net.pl.
- www.flota.com.pl.
- www.auto-moto.pl.
- www.ndtest.com.pl.
- www.gigawat.net.pl.
- www.hq.nasa.gov.

The analysis of biohydrogen fuel storing processes

SUMMARY

Possibilities of biohydrogen fuel storing were represented. Hydrogen can be store in gas, liquid or constant form. Technological, material and economic hydrogen storing determinates were shown. Experiments and researches on finding optimal hydrogen storage methods have been taken into consideration.

Keywords: biohydrogen, biofuels, metal hydrides, carbon materials, hydrogen



Goździk brodaty