

# ISTRAŽIVANJA I RAZVOJ TEHNOLOGIJE VODIKA

**Bernard Franković, Claudia Jedriško, Kristian Lenić, Anica Trp**  
**Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Vukovarska 58, 51000 Rijeka**  
**Tel.: (051) 651 506, 675 801; Fax: (051) 675 801; E-mail: bernardf@riteh.hr**

***Sažetak:** U radu je dan kratki osvrt na istraživanje i razvoj tehnologije vodika kao energenta novog stoljeća. Vodik je najčešće prisutan element u konvencionalnim gorivima, ali kao samostalni energent počeo se upotrebljavati u tehnologijama svemirskih programa. Svojim karakteristikama i dostupnošću te povoljnim utjecajem na okoliš predstavlja gorivo budućnosti. Nažalost, za masovnu uporabu potrebno je tehnološki usavršiti načine proizvodnje, uskladištenja i transporta vodika, te ga učiniti tržišno konkurentnim. Također, potrebno je usavršiti i gorive ćelije, najpogodnije elemente za direktnu pretvorbu kemijske energije sadržane u čistom vodik u električnu energiju.*

**Ključne riječi:** vodik, gorive ćelije, transport, energetika, emisija

## 1. UVOD

Istraživanja uporabe vodika u energetske svrhe sežu još u prošlo stoljeće, no tek su zadnja tri desetljeća donijela veliki napredak u tom polju, naročito pojavom svemirske tehnologije, gdje je vodik od samih početaka korišten kao gorivo za svemirske letjelice. Nažalost, uporaba vodika kao energenta zasad je ograničena cijenom njegove proizvodnje i problemima uskladištenja, te je većina istraživanja usmjerena ka iznalaženju načina proizvodnje i uskladištenja vodika koji će cijenom biti konkurentni fosilnim gorivima. Jedan od mogućih izvora energije za proizvodnju vodika obnovljivi su izvori energije, prvenstveno sunčeva energija, energija vjetra te biomasa.

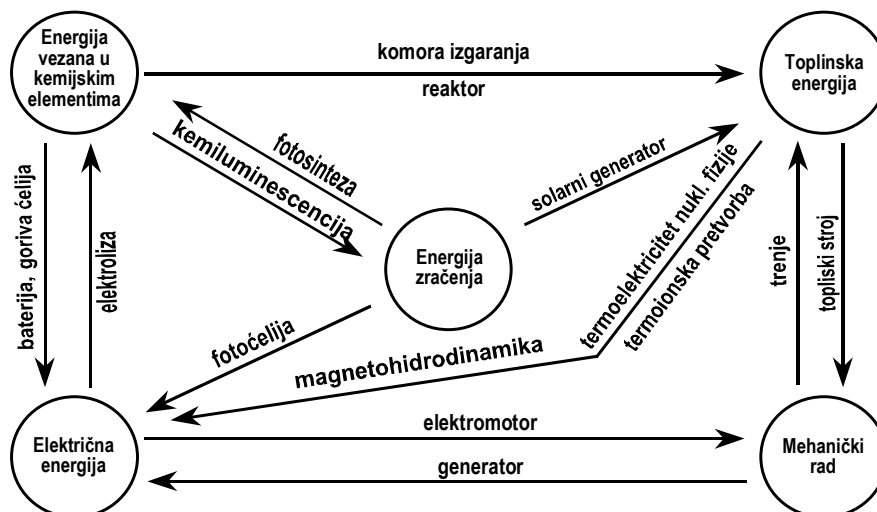
### 1.1. Pretvorba energije

Prema osnovnim zakonima termodinamike energija je neuništiva i javlja se kroz više vidova. Prvi glavni stavak termodinamike govori da se dovedena energija troši na promjenu unutarnje energije i dobivanje rada. Mogući načini dobivanja mehaničkoga rada, a potom i električne energije u konvencionalnim termoenergetskim sustavima vezani su uz izgaranje goriva u ložištu te pretvorbu toplinske energije u mehanički rad koji se pretvara u električnu energiju. Moderna tehnologija nudi jednostavnija rješenja pretvorbe kemijski vezane energije u gorivu u električnu energiju, kao što je slučaj gorive ćelije, gdje je potreban energent vodik. Ovo se vidi na slici 1 gdje su prikazani mogući putevi pretvorbe energije.

### 1.2. Prednosti vodika u zaštiti okoliša

Izgaranje vodika uz prisustvo zraka pod odgovarajućim uvjetima u motorima ili plinskim turbinama rezultira vrlo malim do zanemarivim emisijama štetnih tvari. Emisije ugljikovodika i ugljičnog monoksida u tragovima, ako se uopće stvaraju, rezultat su izgaranja motornog ulja u komori izgaranja motora s unutrašnjim izgaranjem. Emisija dušičnih oksida raste

eksponencijalno s temperaturom izgaranja, ali se na tu emisiju može utjecati odgovarajućom kontrolom procesa. Stoga je korištenjem vodika emisija dušičnih oksida znatno reducirana u odnosu na mineralna ulja i prirodni plin, a prednost u odnosu na ostale vrste goriva je i niža temperatura izgaranja. Emisije sumpora i krutih čestica kompletno su izbjegnute, osim malih količina maziva.



Slika 1. Mogući putevi pretvorbe energije

Uporaba vodika u transportnim sustavima s niskotemperaturnim gorivim ćelijama u potpunosti eliminira sve emisije onečišćenja. Jedini nusproizvod koji se pojavljuje prilikom proizvodnje električne energije u gorivoj ćeliji je demineralizirana voda nastala spajanjem vodika i kisika u struji zraka. Uporaba vodika u gorivim ćelijama pri višim temperaturnim nivoima uzrokuje i do 100 puta manje emisije u usporedbi s konvencionalnim elektranama.

## 2. KARAKTERISTIKE VODIKA

Vodik je najlakši i najprisutniji element u cijelom svemiru. Kemijski je vrlo reaktivan i sačinjava oko 93% od svih atoma, odnosno tri četvrtine mase svemira; kao slobodan element pojavljuje se samo u tragovima. U Tablici 1 dana su fizikalna svojstva i osnovne karakteristike vodika.

Tablica 1. Fizikalna svojstva i osnovne karakteristike vodika

Donja ogrjevna moć:	10 800 kJ/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	Specifična toplina (c <sub>p</sub> ):	14 266 J/kgK (20°C)
Gornja ogrjevna moć:	12 770 kJ/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	Gustoća (plinovito stanje)	0,09 kg/m <sup>3</sup>
1 normni kubni metar (m <sub>n</sub> <sup>3</sup> ):	≈ 0,09 kg	Gustoća (tekuće stanje)	70,9 kg/m <sup>3</sup> (-252°C)
Plinska konstanta:	4 125 J/kgK		

## 3. PROIZVODNJA VODIKA

U današnje vrijeme, najveći dio od 500 milijardi m<sub>n</sub><sup>3</sup> godišnje količine vodika na svjetskom tržištu, potječe od fosilnih goriva, a udio od 38% svjetske proizvodnje čini vodik, nusproizvod u kemijskoj industriji. Neminovno povećanje potreba za energijom te zahtjevi za

smanjenjem štetnih emisija u bliskoj će budućnosti uzrokovati napuštanje klasičnih procesa dobivanja vodika te uvođenje novih tehnologija njegove proizvodnje, naročito onih koje koriste obnovljive izvore energije (sunce, vjetar, biomasa). Među konvencionalne tehnologije proizvodnje vodika ubrajaju se: proizvodnja vodika katalitičkom oksidacijom ugljikovodika, proizvodnja iz rafinerijskih plinova i metanola, parcijalna oksidacija teških ugljikovodika i ugljena te elektroliza vode

Napredne tehnologije najvećeg potencijala za proizvodnju vodika, s ciljem zadovoljenja predviđenih potreba, dijele se u tri osnovne kategorije: fotobiološke, fotoelektrokemijske i termokemijske.

Proizvodnja vodika iz primarnih energenata obuhvaća katalitičku reformaciju prirodnog plina te parcijalnu oksidaciju teških naftnih derivata (diesel goriva), odnosno ugljena. S obzirom na već spomenuto iscrpljenje zaliha fosilnih goriva, znanstvenici rade na razvoju prihvatljivijih procesa dobivanja vodika kao što je termokemijski proces rasplinjavanja biomase, ili pak fotobiološka proizvodnja korištenjem sposobnosti nekih živih organizama (alge) da izloženi svjetlosti proizvode vodik. Na termokemijske i fotobiološke procese nadovezuje se fotoelektrokemijska proizvodnja, koja, kao i fotobiološki procesi, koristi sunčevu svjetlost za disocijaciju vode na vodik i kisik. Do sada je samo proces dobivanja vodika rasplinjavanjem biomase razvijen do stupnja koji će u narednih nekoliko godina omogućiti stvaranje tržišno kompetitivnog proizvoda. Fotobiološka i fotoelektrokemijska proizvodnja u početnom su stadiju razvoja i predviđa se da će komercijalne aplikacije biti dostupne tek za koje desteljeće. Električna energija danas je jedini sekundarni energent koji služi za proizvodnju vodika, najčešće elektrolizom vode, a koristi se u aplikacijama koje traže ekstremno čisti vodik. Istraživanja na polju elektrolitičkih procesa usmjerena su ka optimizaciji i poboljšanju iskoristivosti procesa dobivanja vodika iz vode. Drugo rješenje je tzv. *solarni vodik*, dobiven procesom elektrolize uz uporabu električne energije proizvedene iz obnovljivih izvora. Predviđa se da će, uz električnu energiju, drugi važni sekundarni energent za proizvodnju vodika u bliskoj budućnosti biti metanol, naročito primjenjiv u transportnim aplikacijama.

## **4. USKLADIŠTENJE I TRANSPORT VODIKA**

### **4.1. Uskladištenje vodika**

Kako je vodik najlakši element i uz to ima vrlo male molekule, puno lakše “bježi” iz spremnika i cijevi nego ostala konvencionalna goriva. Da bi se vodik mogao koristiti kao gorivo u transportu ili za proizvodnju električne energije, potrebno je razviti ekonomičan način uskladištenja i tehnologiju transporta od mjesta proizvodnje do mjesta korištenja. Spremnici za uskladištenje vodika u vozilima po težini i veličini moraju biti kompetitivni sa spremnicima konvencionalnih goriva, uz istovremenu visoku energetska iskoristivost, sigurnost i mogućnost ponovnog punjenja.

Danas postojeće metode uskladištenja vodika uključuju visokotlačne spremnike plinovitog vodika i niskotemperaturne (kriogene) spremnike tekućeg vodika. Tehnologije za stacionarno uskladištenje i transport u tim agregatnim stanjima komercijalno su dostupne i već u uporabi. Istraživanja na ovom polju provode se i dalje, s težištem na povećanju količine energije koja se može uskladištiti po jedinici volumena ili jedinici težine vodikovih spremnika. Još jedan način uskladištenja vodika, čiji je razvoj u tijeku, fizikalno je ili kemijsko vezivanje molekula vodika u krutu tvar.

### **4.2. Transport vodika**

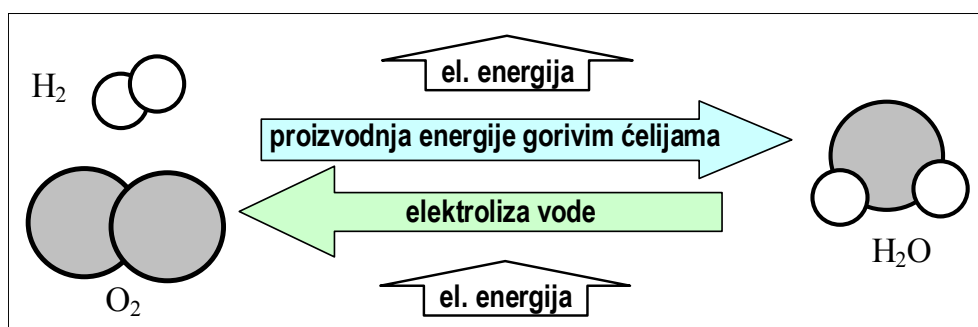
Većina proizvedenog vodika transportira se na male udaljenosti u plinovitom stanju, najčešće cjevovodima. U Njemačkoj postoje dvije velike distribucijske mreže vodika. Dugačke više od 50 km, već pola stoljeća služe za transport vodika tlaka do 2 MPa. U SAD-u sustavi cjevovoda za transport plinovitog vodika duljine oko 850 km. Za potpunu prihvatljivost ove tehnologije potrebno je riješiti probleme vezane uz djelovanje vodika na materijal cjevovoda i spojeva jer, ovisno o materijalu i tlaku u cjevovodu, dolazi do difuzije vodika u materijal, uslijed čega on postaje krhak i podložan lomljenju. Također, zbog velikog obujma plinovitog vodika, prenamjena postojećih plinovoda u cjevovode za vodik jer se novim zahtjevima moraju prilagoditi i dimenzije cijevi i kompresori.

U transportu na velike udaljenosti, zbog manjeg obujma, tekući vodik (LH<sub>2</sub>) je u prednosti u odnosu na vodik u plinovitom stanju. Prijevoz tekućeg vodika vrši se brodovima, kamionima i vlakovima, u spremnicima kapaciteta 3.500 do 70.000 kg. Ekonomske studije ukazuju na činjenicu da će zbog velikog obujma tekućeg plina u odnosu na energetske ekvivalentni obujam ostalih goriva te količinu potrebne izolacije za spremnike, cijena prijevoza tekućeg vodika i dalje biti viša od cijene prijevoza ostalih goriva.

Predviđa se da će se interkontinentalni transport vodika odvijati morem, stoga se već planiraju i grade odgovarajući brodovi i lučke instalacije. Iako je dostupnost tehnologije neupitna, realizacija ovih ideja neće započeti prije nego što se tržište vodika razvije u dovoljnoj mjeri.

## 5. PRIMJENA VODIKA KAO GORIVA

Za ispunjenje zahtjeva glede smanjenja štetnih emisija i proizvodnje čiste električne energije, prvenstveno u transportu, najizglednije rješenje su gorive ćelije s vodikom kao gorivom. Visoke cijene gorivih ćelija te skupe tehnologije proizvodnje i uskladištenja vodika razlog su njihove ograničene primjene. Do konačnog uvođenja gorivih ćelija i vodika na energetske tržište, kao pogonski strojevi koristit će se unaprijeđeni motori s unutarnjim izgaranjem, a za proizvodnju električne energije u gorivim ćelijama konvencionalna goriva (prirodni plin, metanol).



Slika 2. Princip proizvodnje energije gorivim ćelijama

Gorive ćelije su uređaji za pretvorbu kemijske energije goriva u električnu energiju i toplinu. Gorivo ne izgara, nego dolazi do njegove elektrokemijske oksidacije. To je razlog da iskoristivost gorivih ćelija nije ograničena osnovnim zakonom po kojemu se vladaju toplinski strojevi (Carnotovim procesom), prema kojemu je gornja teoretska granica iskoristivosti toplinskih strojeva oko 30%. Stupanj iskoristivosti gorivih ćelija obično je između 35 i 60%. U dosad razvijenim gorivim ćelijama primjenjuje se nekoliko tipova elektrolita različitih

osobina, te u se skladu s time razlikuje nekoliko vrsta gorivih ćelija: gorive ćelije s krutim oksidom, gorive ćelije s fosfornom kiselinom, gorive ćelije s tekućim karbonatom, gorive ćelije s polimernom membranom, alkalne gorive ćelije. Glavne osobine navedenih gorivih ćelija prikazane su u sljedećoj tablici.

Tablica 2. Tipovi gorivih ćelija i njihove osobine

Tip gorive ćelije	Elektrolit	Gorivo	Stupanj iskoristivosti	Radna temperatura	Način korištenja
S krutim oksidom, <i>SOFC</i>	Kruti oksidi $ZrO_2/YO_2$	$CH_4, H_2, CO$	45 - 65%	900 - 1000°C	Velike elektrane (samo el. energija) i mali kogeneracijski sustavi
S tekućim karbonatima, <i>MCFC</i>	Tekući karbonati, $Li_2CO_3/K_2CO_3$	prirodni i generatorski plin, $H_2$	45-60%	650 - 700°C	Velike elektrane (samo el. energija)
S fosfornom kiselinom, <i>PAFC</i>	Fosforna kiselina $H_3PO_4$	$H_2$ , prirodni plin, metanol	35-42%	190 - 210°C	Male elektrane (s kogeneracijom)
Alkalne, <i>AFC</i>	Kalijev hidroksid, KOH	$H_2$ , prirodni plin, metanol	45-60%	60 - 130°C	Specijalistički (svemirska tehnologija, uporaba u transportu)
S polimernom membranom, <i>PEFC</i>	Kruta polimerna membrana	$H_2$ , metanol, prirodni plin	30-40%	70 - 90°C	Transport, prenosive aplikacije, male stacionarne aplikacije (s kogeneracijom)

## 5.1. Vodik u transportu

Jedini sektor energetske potrošnje koji je pokazao znatan i konstantan porast u zadnja dva desetljeća je transport. Korištenje konvencionalnih energenata u transportu izvor je trećine ukupne emisije ugljičnih spojeva u atmosferu. Iako se problemi štetnih emisija pokušavaju rješavati ugradnjom katalizatora, poboljšanih motora s unutarnjim izgaranjem, kao i uporabom visokokvalitetnih goriva, to još uvijek nije dostatno s obzirom na konstantni rast prometa. Rješenje leži u uvođenju *nula-emisijskih* vozila, naročito u javni transport, koja kao gorivo koriste vodik proizveden iz obnovljivih izvora energije, za čiju ekonomičnu proizvodnju već sada postoje realne mogućnosti.

Prednosti vodika kao goriva u transportu su: pozitivni utjecaj na kvalitetu zraka, uzimajući u obzir emisije polutanata tijekom proizvodnje, uskladištenja, transporta te potrošnje vodika kao goriva, sigurnost koja se može usporediti sa onom konvencionalnih vozila, atraktivna cijena u odnosu na druge *nula-emisijske* tehnologije, mogućnost dobave vodika iz postojeće infrastrukture, s potencijalom rasta u budućnosti, te usporedivost s ostalim koncepcijama *nula-emisijskih* vozila u smislu radnih karakteristika, udobnosti, opsega djelovanja te vremena do ponovnog dobavljanja goriva.

Vodik iz obnovljivih izvora gorivo je onečišćujućih vozila budućnosti. Tehnologija kojima će se dostići ovaj cilj, gorive ćelije, dokazana je u konceptu, no do krajnjih rezultata potrebno je još mnogo istraživanja i razvoja za poboljšanje opsega djelovanja i radnih karakteristika, kao i proizvodnje cijenom prihvatljivoga obnovljivog vodika.

## 5.2. Vodik u energetici

Novi trendovi u energetici slijede svjetska nastojanja za smanjenjem emisije stakleničkih plinova, a naročito CO<sub>2</sub>, udio kojeg je u proizvodnji električne energije vrlo velik. Najučinkovitiji sustavi za proizvodnju električne energije bez emisije CO<sub>2</sub>, nuklearne elektrane, iz poznatih razloga nemaju gotovo nikakvu perspektivu. Stručnjaci smatraju da će se porast potražnje za električnom energijom u svjetskim razmjerima bolje riješiti uvođenjem malih, fleksibilnih elektrana, nego zastarjelim rješenjima velikih elektrana koje svojim emisijama uzrokuju sve veći otpor javnosti, a nedostacima se pribraja i njihova dugotrajna izgradnja. Kao sustav s najvećim potencijalom za proizvodnju čiste električne energije pojavljuju se gorive ćelije i vodik kao gorivo. S obzirom na njihovu modularnost i visok stupanj djelovanja, gorive se ćelije mogu uključivati u energetske sustav na sljedeće načine:

- kao samostalne neovisne jedinice (npr. otočne aplikacije),
- kao samostalne neovisne jedinice s uporabom otpadne topline (kogeneracijska postrojenja na otocima)
- kao dio postojećeg elektroenergetskog sustava (u vidu velikih centraliziranih jedinica, odnosno u vidu malih lokalnih jedinica s kogeneracijom - lokalne i kućne elektrane).

## 6. ZAKLJUČAK

Složena energetska situacija, uvjetovana vrlo brzim smanjivanjem zaliha fosilnih goriva i sve većim ekološkim prijetnjama, rezultatima konstantnog onečišćavanja atmosfere tijekom posljednjeg stoljeća, uvjetovala je iznalaženje novog energenta, odnosno goriva. Prema svojim osobinama, a prvenstveno raspoloživosti, vodik se pojavljuje kao jedini kandidat za preuzimanje primata na tom polju.

Iako su tehnologije proizvodnje i uskladištenja vodika već odavno utemeljene, njihova je primjena ograničena na specijalistička područja zbog cijene tako proizvedenog i uskladištenog vodika. Većina današnjih istraživanja usmjerena je ka iznalaženju ekonomičnih načina proizvodnje te uskladištenja vodika koji će biti tržišno konkurentni. Stupanj iskoristivosti većine naprednih tehnologija proizvodnje vodika (fotobiološka, fotoelektrokemijska, termokemijska) još uvijek nije prihvatljiv. Planovi su da se u kratkoročnom razdoblju na tržištu pojave procesi proizvodnje vodika iz biomase, koje slijedi tzv. solarni vodik, dobiven elektrolizom vode pomoću električne energije dobivene iz obnovljivih izvora (sunce, vjetar).

Uz klasične metode uskladištenja vodika (plinovito i tekuće stanje), također se razvijaju napredne tehnologije od kojih najveće izgleda za buduću primjenu imaju metalni hidridi, odnosno najnovija tehnologija ugljičnih nanokapilara i staklenih mikrokapilara.

Vodik se nastoji uvesti u područje transporta, kao zamjensko gorivo u motorima s unutarnjim izgaranjem, odnosno kao gorivo za pogon gorivih ćelija. Tehnologija gorivih ćelija razvijena je dovoljno da bi se mogla uvoditi u vozila i za komercijalnu uporabu, ali je njihova rasprostranjena primjena opet ograničena cijenom vodika. Predviđa se da će u tranzicijskom periodu, dok cijene proizvodnje i uskladištenja vodika, kao i cijene gorivih ćelija ne dostignu prihvatljivu razinu, biti korišteni unaprijeđeni motori s unutarnjim izgaranjem s hibridnim gorivom (fosilno gorivo s određenim udjelom vodika u mješavini), odnosno metanol ili prirodni plin u gorivim ćelijama.

## LITERATURA

[1] *DOE Hydrogen Program Strategic Plan*, US Department of Energy, 1998, (izvor

- Hydrogen Information Network*; <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/rdrmp.htm>)
- [2] *HYFORUM 2000*, Proceedings of the International Hydrogen Energy Forum 2000, Vol.II, München, Njemačka, 2000
- [3] *HyWeb: Knowledge - Hydrogen in the Energy Sector*, Wasserstoff und Brennstoffzellen Informations System, 1999, (izvor: <http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energie-w-eng.html>)
- [4] *H<sub>2</sub>Tec - das Magazin fuer Wasserstoff und Brennstoffzellen*, September 2000, SunMedia Verlag, Hannover, Njemačka
- [5] Morgan, D., Sissine, F.: *Hydrogen: Technology and Policy*, Congressional Research Service, SAD, 1995, (izvor National Library for the Environment; <http://www.cnle.org/nle/eng-4.html>)
- [6] Novak, P., Lavrič, I.: *Gorive ćelije u energetskom sustavu*, Zbornik radova Međunarodnog kongresa Energija i zaštita okoliša, Vol. II, Opatija, 1996, 65-73.
- [7] *On Energies-of-Change. The Hydrogen Solution* (ed. Carl-Jochen Winter), Gerling Akademie Verlag, Muenchen, 2000
- [8] *Research in Jülich*, No. 1/98, Forschungszentrum Jülich, Njemačka, 1998
- [9] Takasaki, K., Otsuka, S., Hattori, T.: *Biological Hydrogen Production as an Environmental Friendly Technology*, Proceedings of the 12<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, Vol. I, Buenos Aires, Argentina, 1998, 153-158
- [10] Thomas, G.J., Guthrie, S.E.: *Hydrogen Storage Development*, Proceedings of the 1998 US DOE Hydrogen Program Review, Alexandria, SAD, 1998, (izvor: <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/25315toc.html>)
- [11] Tklačec, M.: *Vodik*, Tehnička enciklopedija, Vol. 13, Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1997, 535-543.
- [12] Winter, C.J., Nitsch, J.: *Hydrogen as an Energy Carrier – Technologies, Systems, Economy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Njemačka, 1988
- [13] Korišteni katalozi: *Clean Energy*, Hydrogen Technology BMW Group, 2000; *HeliocentriS*, Solar Hydrogen Technology, 2000; *Linde*, Technische Gasse GmbH; *Polymer Electrolite Fuel Cells*, NEDO, Japan

## RESEARCH AND DEVELOPMENT ACTIVITIES ON HYDROGEN TECHNOLOGY

**Abstract:** *In the paper has been given a short review about the research and development of the hydrogen technology, the energy source of a new century. Hydrogen is the most common component of conventional fuels. As an autonomous energy source it has been used in the space technologies. With its performances and availability, as well as with its appropriate environmental impact it represents the fuel of the future. Unfortunately, for its wide use the technology of production, storage and transportation of hydrogen should be improved in order to become market competitive. Also, it is necessary to work on further development of fuel cells, the most suitable elements for direct conversion of a chemical energy contained in hydrogen into the electrical energy.*

**Key Words:** hydrogen, fuel cells, transportation, energy, emission